

Konzeption und Realisierung eines Messsystems für Grundlagenexperimente in der Niedrigfeld-Magnetresonanz

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der
Fakultät für Informatik und Automatisierung
der Technischen Universität Ilmenau

von Stefan Hartwig M. Eng.
geboren am 20. September 1968 in Berlin

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing habil. J. Haueisen
2. Gutachter: Dr.-Ing. M. Burghoff
3. Gutachter: Prof. Dr. Z. Trontelj

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23.05.2011

Abstract

The presented measurement device for low field nuclear magnetic resonance uses superconducting quantum interference devices (SQUIDS) as detectors for the measurement of the nuclear magnetic precession of liquids. It is operated inside the Berlin Magnetically Shielded Room-2 (BMSR-2) in which the lowest reachable magnetic field and magnetic field gradients are < 1 nT and < 12 pT/cm, respectively.

For the measurements of the nuclear magnetic resonance of liquid samples two independent magnetic fields are used. The polarization field of the sample volume is within 3.1 mT. The detection field used in this work can be varied between 100 nT up to 50 μ T. Both magnetic fields are generated by Helmholtz coils. The relative field inhomogeneity of the detection field coil is 70 ppm. The static residual field gradient over the sample volume is about 85 pT/cm. This gradient is mainly caused by the used polarization coil. For the complete set-up a noise level of < 15 fT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ for frequencies above 4 Hz and < 6 fT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ for frequencies above 20 Hz was reached, respectively.

The new measurement device enables the observation of low frequency molecular dynamics in a field range far below 50 μ T. Within the technical parameters inside the magnetically shielding basic investigations of water become possible in a field range up to now unexplored. The measurement device allows the determination of the T_1 - and T_2 -relaxation times of liquids in a field range below the Earth magnetic field down to 100 nT for the first time.

The experiments described in this work show e.g. the frequency dependent spectral line width of a water sample with different pH-values and different concentrations on the oxygen isotope ^{17}O . Thereby we found a new in the literature not described characteristics of water. Additionally to the known broadening of the spectral line width of water below 25 μ T the line width becomes narrower below 5 μ T. A phenomenological description for the findings is given where the physical observables are attributed to model parameters.

Inhaltsangabe

Der in dieser Arbeit vorgestellte Messplatz für die kernmagnetische Resonanz im Niedrigfeld verwendet hochauflösende supraleitende Quanteninterferometer (SQUIDs) als Detektoren zur Messung der kernmagnetischen Präzession von Flüssigkeiten. Er wird innerhalb eines magnetischen Abschirmraumes (BMSR-2) mit einem Restmagnetfeld $< 1 \text{ nT}$ und einem Restfeldgradienten $< 12 \text{ pT/cm}$ betrieben.

Für die Messung der kernmagnetischen Resonanz von Flüssigkeiten im Niedrigfeld werden zwei voneinander unabhängige, unterschiedlich starke Magnetfelder verwendet. Die Polarisation eines Probenvolumens vor jeder Messung erfolgt mit einem Polarisationsfeld von $3,1 \text{ mT}$. Das Detektionsfeld, in dem die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen durchgeführt wurden, kann von 100 nT bis $50 \text{ }\mu\text{T}$ variiert werden. Beide Magnetfelder werden mit Spulen in Helmholtz-Geometrie generiert. Die relative Inhomogenität der Detektionsfeldspulen beträgt 70 ppm , der statische Restfeldgradient, im Wesentlichen bedingt durch die verwendeten Polarisationsspulen, beträgt etwa 85 pT/cm . Für den Gesamtaufbau des Messplatzes wurde für Frequenzen oberhalb von 4 Hz eine untere Messgrenze $< 15 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ bzw. oberhalb einer Frequenz von 20 Hz eine Messgrenze $< 6 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ erreicht.

Der neue Messplatz ermöglicht die Untersuchung niederfrequenter molekularer Dynamik in einem Magnetfeldbereich weit unterhalb von $50 \text{ }\mu\text{T}$. Mit den in der magnetischen Abschirmung erreichten messtechnischen Parametern, werden Untersuchungen grundlegender Eigenschaften von Wasser, für einen bis dahin nicht erreichten Magnetfeldbereich möglich. Damit steht erstmals ein Messplatz für die Bestimmung der T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten von Flüssigkeiten in Feldbereichen unterhalb des Erdfeldes bis hinab zu 100 nT zur Verfügung.

In den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten, die mit dem neuen Messplatz durchgeführt wurden, wurde u.a. die spektrale Linienbreite einer Wasserprobe mit verschiedenen pH-Werten sowie für verschiedene Konzentrationen des Sauerstoffisotopes ^{17}O frequenzabhängig untersucht. Dabei zeigte sich ein neues, bis dahin in der Literatur nicht beschriebenes Verhalten des Wassers. Zu der bereits bekannten Verbreiterung der spektralen Linie von Wasser unterhalb einer Detektionsfeldstärke von etwa $25 \text{ }\mu\text{T}$ konnte gezeigt werden, dass die spektrale Linie unterhalb von etwa $5 \text{ }\mu\text{T}$ wieder deutlich schmaler wird. Zu den Erkenntnissen aus den durchgeführten Experimenten wurde eine phänomenologische Beschreibung gegeben, in der die formellen Einflussgrößen physikalischen Abhängigkeiten zugeordnet wurden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Was ist Niedrigfeld-NMR?	7
1.2	Besonderheiten der Niedrigfeld Magnetresonanz	8
1.3	Zielstellung der Arbeit	9
2	Physikalische Grundlagen	11
2.1	Allgemeine Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz	11
2.2	Konzepte zur Messung der Magnetresonanz in kleinen Magnetfeldern	14
3	Konzeption und Realisierung des Messsystems	17
3.1	Beschreibung infrastruktureller Komponenten	17
3.1.1	Begriffsdefinition des Niedrigfeldes	17
3.1.2	Magnetisch geschirmter Raum	17
3.1.3	Magnetisches Messsystem	18
3.2	Konzeptionelle Vorbetrachtungen	24
3.2.1	Probensubstanz	24
3.2.2	Abschätzung des magnetischen Moments	24
3.2.3	Benötigtes Probenvolumen	25
3.3	Konzeption des Messsystems	27
3.4	Spulen und Stromquellen	29
3.4.1	Allgemeine Vorbetrachtungen	29
3.4.2	Vorpolarisation	31
3.4.3	Detektionsfeld	36
3.5	Messdatenerfassung und Steuerung	40
3.5.1	Gerätetechnik der Datenerfassung und zeitlichen Steuerung	40
3.5.2	Datenerfassungs- und Steuerungsprogramm	42
3.6	Beschreibung des Gesamtaufbaus	44
3.7	Experimentelle Durchführung	46
3.7.1	Durchführung einer Messsequenz	46
3.7.2	Auswertung der Messdaten	51
4	Charakterisierung des Messsystems	59
4.1	Einfluss des Probenvolumens auf die Signalstärke von Wasser	59
4.2	Einfluss der Temperatur auf die Linienbreite von Wasser	60

4.3	Umgebungsreaktionen auf das Polarisationsfeld	61
4.4	Eigenrauschen des Messsystems	65
4.5	Homogenität des Detektionsfeldes	67
4.6	Charakterisierung der Inhomogenitätseinflüsse des Messsystems	71
4.7	Simulation eines Messsignals	72
4.7.1	Beschreibung der Vorgehensweise	72
4.7.2	Berechnung der Anfangsmagnetisierung	74
4.7.3	Berücksichtigung der Feldinhomogenitäten	75
4.7.4	Simulation der Voxelmagnetisierung unter Berücksichtigung aller Einflussgrößen	75
4.7.5	Berücksichtigung der geometrischen Abhängigkeit zwischen SQUID und Probenvolumen	76
4.7.6	Durchführung Simulationsrechnung für Benzol	77
4.7.7	Erkenntnisse aus der Simulation	79
5	Messung der kernmagnetischen Resonanz von H₂O	81
5.1	Methodik	81
5.2	Beschreibung der Ergebnisse	85
5.3	Diskussion der Ergebnisse zur kernmagnetischen Resonanz	88
6	Diskussion zum Messsystem	95
6.1	Mess- und Auswerteunsicherheiten	95
6.2	Worin unterscheidet sich der neue Niedrigfeld-NMR Messplatz von bestehenden Systemen?	99
6.3	An welchen Stellen ist Potential für Verbesserungen?	100
7	Ausblick	103
8	Anhang	123

1 Einleitung

1.1 Was ist Niedrigfeld-NMR?

Die kernmagnetische Resonanz (engl.: **N**uclear **M**agnetic **R**esonance) wurde 1946 erstmals in einer magnetischen Flussdichte zwischen 100 mT und 700 mT gemessen [10]. Seit diesen ersten Messungen hat sich die NMR als ein unverzichtbares Instrument für die Spektroskopie in der Chemie, Biologie und Physik etabliert. Auch die Verwendung der NMR in der Bildgebung ist heute ein fester Bestandteil der medizinischen Diagnostik. Dabei sind die magnetischen Flussdichten in denen die NMR gemessen wird von den anfänglich verwendeten 700 mT, bei heute aktuellen Spektrometern auf bis zu 21 T gestiegen. Dieser Trend zu immer höheren Magnetfeldern liegt darin begründet, dass das damit erreichbare Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) überproportional ansteigt. Zwei physikalische Zusammenhänge tragen dazu bei. Zum einen ist die Magnetisierung proportional zur magnetischen Flussdichte, wodurch die Stärke des NMR-Signals zunimmt. Zum anderen ist die Larmorfrequenz eines NMR-Signals ebenfalls proportional zur magnetischen Flussdichte. Für die Detektion des NMR-Signals werden in der NMR üblicherweise Induktionsspulen verwendet. Durch die höheren Larmorfrequenzen erhöhen sich so auch die in den Detektionsspulen induzierten Spannungen.

Ein weiterer Vorteil höherer Magnetfelder ist die erhöhte chemische Verschiebung, die beispielsweise in der NMR-Spektroskopie eine wichtige Größe zur Charakterisierung molekularer Strukturen ist. Die chemische Verschiebung steigt relativ mit der Messfeldstärke, wodurch sich die Auflösung einzelner Spektrallinien erleichtert. Wenn die Untersuchung langsamer Prozesse der molekularen Dynamik von Interesse ist, wird es notwendig in niedrigen Magnetfeldern mit entsprechend kleinen Larmorfrequenzen zu messen. Dabei stößt man auf zwei grundlegende Schwierigkeiten. Zum einen ist in kleinen Magnetfeldern die Magnetisierung nicht mehr ausreichend, um ein messbares Signal zu generieren. Zum anderen sinkt das Messsignal zu kleineren Larmorfrequenzen hin zusätzlich mit der geringeren induzierten Spannung bei der Verwendung induktiver Detektoren.

Eine frühe Lösung, diese Situation zu verbessern führte zur Field-Cycling Methode, erstmals 1951 von Purcell und Pound [44] durchgeführt. Dabei erfolgte die Polarisation einer Probe in einem hohen Magnetfeld, um eine möglichst starke Magnetisierung zu gewähr-

leisten. Anschließend erfolgte die Evolution der Magnetisierung der Probe im Niedrigfeld. Die Messung schließlich wurde im Anschluss induktiv, wieder in einem hohen Magnetfeld durchgeführt, um die Vorteile der höheren Induktion in den Detektorspulen zu nutzen. Die Field-Cycling Methoden benötigen einen möglichst raschen Wechsel zwischen hohen Magnetfeldern für die Polarisierung bzw. Messung und niedrigen Magnetfeldern, in der die Evolution der Magnetisierung stattfindet, der technisch bedingt nicht beliebig schnell erfolgen kann. Hier ist die Field-Cycling Methode an technische Grenzen gestoßen.

Ein neuer Ansatz, der statt der Spulen als NMR-Detektor supraleitende Quanteninterferometer (SQUIDs) verwendete, wurde von McDermott 2002 [36] gezeigt. Aufgrund der Funktionsweise der SQUIDs verspricht dieser Ansatz ein gegenüber induktiven Verfahren besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) im Niedrigfeld-Bereich unterhalb magnetischer Flussdichten von etwa $200 \mu\text{T}$ [27]. Dabei stellt die Messung der kernmagnetischen Resonanz mit SQUIDs in niedrigen Feldstärken besondere Anforderungen an die Messtechnik.

1.2 Besonderheiten der Niedrigfeld Magnetresonanz

Auch im Niedrigfeld werden die benötigten magnetischen Flussdichten meist mit Spulen erzeugt. Spulen haben aufgrund ihrer Geometrie immer eine relative Feldhomogenität, die sich auf einen definierten Bereich innerhalb der Spule bezieht. Dieser Umstand ermöglicht es im Niedrigfeld, mit geringem Aufwand hohe absolute Homogenitäten zu erreichen. Für Messungen im Niedrigfeld erreichen einfache Spulensysteme, wie beispielsweise eine Helmholtzkonfiguration, relative Inhomogenitäten von $\Delta B/B = 10^{-4}$ für einen Bereich von $\pm 10\%$ des Helmholtzradius r_H [6]. Diese für Hochfeldanwendungen inakzeptable Inhomogenität führt in einem Feld von etwa einem μT zu einer Verbreiterung der Linie in einem Frequenzspektrum von $< 1 \text{ mHz}$.

Die Larmorfrequenzen verschiedener Atomkerne sind definiert durch das gyromagnetische Verhältnis und der magnetischen Flussdichte in dem die Messung erfolgt. Für den Niedrigfeld-Bereich bedeutet das, dass die Larmorfrequenzen verschiedener Kernarten im Vergleich zum Hochfeld eng beieinander auftreten und damit in einem Spektrum gemessen werden können.

Die chemische Verschiebung ist im Hochfeld ein wesentlicher Effekt, der beispielsweise die Untersuchung von molekularen Bindungsstrukturen ermöglicht. Im Niedrigfeld-Bereich unterhalb von $200 \mu\text{T}$ ist er verschwindend gering und damit in den Frequenzspektren nicht sichtbar. Was aber gemessen werden kann sind heteronukleare Kopplungen (J-Kopplung), wie sie beispielsweise im Trifluorethanol (TFE) auftreten. Im TFE sind Wasserstoff- sowie Fluor-Kerne enthalten, wodurch in einem Frequenzspektrum einer NMR-Messung zusätzlich zu den Spektrallinien der Kernresonanzen beider Kernarten auch Spektrallinien aus

den Kopplungen beider Spinsysteme auftreten.

Von besonderer Bedeutung für die vorliegende Arbeit ist die Relaxometrie in niedrigen Detektionsfeldstärken. Ein Beispiel dafür ist eine 1961 erschienene Arbeit von Meiboom [37] in der gezeigt wurde, dass die Veränderung der T_2 -Relaxationszeit abhängig ist von der im Wasser gelösten Menge des Sauerstoffisotopes ^{17}O und von seinem pH-Wert. Ein weiteres Beispiel sind die von Graf et al. [26] 1980 durchgeführten Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von destilliertem Wasser, die mit einem Field-Cycling Spektrometer durchgeführt wurden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die T_1 -Relaxationszeitkonstante einer flüssigen Wasserprobe nicht für alle Detektionsfeldstärken konstant ist, sondern dass sie sich in einem Feldbereich zwischen $5\text{ }\mu\text{T}$ und $25\text{ }\mu\text{T}$ um etwa 30% verringert. Aufgrund des Umstandes, dass die T_2 -Relaxation immer schneller als die T_1 -Relaxation abläuft, wurde diese Verringerung auch für die T_2 -Relaxation angenommen. Messungen für einen vergleichbaren Detektionsfeldbereich konnten jedoch zum damaligen Zeitpunkt, gerätetechnisch bedingt, nicht durchgeführt werden. Allein aus theoretischen Betrachtungen wurde eine Verringerung der T_2 -Relaxationszeit von $\approx 18\%$ prognostiziert.

Der Niedrigfeld-Bereich und die damit verbundenen niedrigen Larmorfrequenzen ermöglichen Untersuchungen zur niederfrequenten molekularen Dynamik. Ein aktuelles Beispiel dafür sind NMR-Untersuchungen von Tumorgewebe in einem Feldbereich unterhalb 50 mT, die von John Clarke [18] an der University of California, Berkeley durchgeführt wurden. Hier zeigte das Tumorgewebe eines Prostatakarzinoms im Vergleich zu gesundem Gewebe ausschließlich im Niedrigfeld unterschiedliche T_1 -Zeitkonstanten, die sich bei höheren Magnetfeldern oberhalb 50 mT angleichen.

1.3 Zielstellung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines experimentellen Messplatzes, der in den an der PTB gegebenen besonderen Niedrigfeld-Bedingungen (siehe Abschnitt 3.1) die gerätetechnischen Anforderungen für die Messung der T_1 - und der T_2 -Relaxation erfüllt. Der Untersuchungsgegenstand ist das Wasser, bei der bereits in Field-Cycling Experimenten von Graf et al. [26] eine Abnahme der T_1 -Zeitkonstanten in Magnetfeldern unterhalb von $200\text{ }\mu\text{T}$ beobachtet wurde. Durch die Erweiterung des Magnetfeldbereiches hinsichtlich der T_2 -Zeitkonstanten soll der bisher nicht erbrachte messtechnische Nachweis einer seit 30 Jahren bestehenden These erbracht werden, die eine Verringerung der T_2 -Relaxationszeit von etwa 18% in einem Feldbereich zwischen $5\text{ }\mu\text{T}$ und $25\text{ }\mu\text{T}$ vorhersagt. Der Messplatz soll über diese spektroskopische Fragestellung hinaus die Möglichkeit bieten, Grundlagenuntersuchungen zu funktionellen Messungen neuronaler Ströme in Kombination mit bildgebenden Verfahren im Niedrigfeld zu ermöglichen.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Allgemeine Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz

Der folgende Abschnitt soll in die physikalischen Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz der in dieser Arbeit beschriebenen und verwendeten Methoden in stark komprimierter Form einführen. Für detailliertere Beschreibungen sei auf die Lehrbücher von Slichter [49] und Lösche [34] sowie Bergmann und Schäfer (Band 4) [5] verwiesen.

Die physikalischen Eigenschaften von Atomkernen in einem äußeren Magnetfeld bilden die Grundlage der Kernspinresonanz. Abhängig von ihrer Zusammensetzung aus Neutronen und Protonen haben Atomkerne ein Gesamtdrehimpuls \vec{J} , mit dem ein nach außen wirksames magnetisches Moment $\vec{\mu}$ verbunden ist:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (2.1)$$

Der Gesamtdrehimpuls und das magnetische Moment sind über das kernspezifische gyromagnetische Verhältnis γ gekoppelt. Der Betrag des magnetischen Momentes ist mit dem Kernspin $I = 0; \frac{1}{2}; 1; \frac{3}{2}; 2 \dots$ quantisiert:

$$|\vec{\mu}| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (2.2)$$

Dabei ist \hbar definiert als das Planck'sche Wirkungsquantum h dividiert durch 2π .

Die möglichen Orientierungen der magnetischen Momente und damit der Kernspins in einem äußeren Magnetfeld können $2I + 1$ stationäre Zustände, entsprechend der Magnetquantenzahl $m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ annehmen. In dieser Arbeit werden ausschließlich Proben verwendet deren magnetisch wirksamer Teil der Wasserstoffkern, das Proton 1H ist. Protonen haben den Kernspin $I = \frac{1}{2}$, der in einem äußeren Magnetfeld $m_I = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ stationäre Zustände annimmt. Das entspricht anschaulich einer Ausrichtung der Kernspins

parallel oder antiparallel zum Feldvektor eines äußeren Magnetfeldes \vec{B} . Zwischen diesen zwei Ausrichtungen mit ihren nach Gleichung 2.3 entsprechenden Energieniveaus

$$E(m_I) = -\gamma m_I \hbar B, \quad (2.3)$$

ist die Energiedifferenz $\Delta E = \hbar\omega$.

Im Falle des Protons erfolgt der Übergang zwischen den zwei besetzten Energieniveaus durch resonante elektromagnetische Strahlung. Die Resonanzbedingung aus Gleichung 2.4 bestimmt dabei die Frequenz, mit der elektromagnetische Strahlung emittiert bzw. absorbiert wird. Diese ist nur vom gyromagnetischen Verhältnis γ und der auf den Kern wirkenden magnetischen Flussdichte B abhängig und wird Larmorkreisfrequenz ω_L bzw. Larmorfrequenz ν_L genannt.

$$\omega_L = 2\pi\nu_L = \gamma B \quad (2.4)$$

Sind die zu einer Magnetisierung beitragenden magnetischen Momente $\vec{\mu}_I$ im thermischen Gleichgewicht, wird das Besetzungsverhältnis durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{\frac{-\Delta E}{k\vartheta}} \quad (2.5)$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante, ϑ die absolute Temperatur. Betrachtet man ein ausgedehntes Probenvolumen mit einer großen Anzahl von Atomkernen, lässt sich eine Magnetisierung \vec{M} nach Gleichung 2.6 als die Vektorsumme aller beteiligten magnetischen Momente berechnen.

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_I \quad (2.6)$$

Für Anwendungen bei Raumtemperatur ist die thermische Energie $k\vartheta$ sehr viel größer als die Energien der besetzten Zustände. Aus diesem Grund lässt sich für eine angelegte Flussdichte \vec{B} , die Hochtemperaturnäherung zur Abschätzung der Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 eines Probenvolumens, in einer magnetisierenden Flussdichte \vec{B}_0 und mit der

Zahl N enthaltener Protonen, verwenden:

$$\vec{M}_0 = \frac{N \hbar^2 \gamma^2}{4 k \vartheta} \vec{B}_0 \quad (2.7)$$

Die Bloch-Gleichungen [9] beschreiben die zeitabhängige Magnetisierung \vec{M} in einer magnetischen Flussdichte $\vec{B}(t)$ und damit die Wechselwirkung der Kernspins mit ihrer unmittelbaren Umgebung. Für eine magnetisierende Flussdichte B_z kann die Magnetisierung mit:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma [\vec{M} \times \vec{B}]_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (2.8)$$

beschrieben werden. Für $M_z(t)$ folgt daraus:

$$M_z = M_0 \cdot (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.9)$$

Die Magnetisierung M_z erfolgt in Richtung der magnetisierenden Flussdichte mit der longitudinalen Relaxationszeitkonstanten T_1 , maximal bis zur Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 . Dabei ist die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 direkt proportional zur angelegten magnetischen Flussdichte B_z (siehe Gleichung 2.7).

Durch resonante Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes orthogonal zu B_z werden die Kernspins zum einen auf das höhere Energieniveau angeregt, zum anderen in eine kohärente Phasenlage gezwungen, so dass sich eine Transversalkomponente der Magnetisierung M_T aufbaut, die sich aus den Komponenten M_x und M_y zusammensetzt. Nach dem Abschalten des resonanten Wechselfeldes erfolgt der Zerfall der Transversalmagnetisierung mit der Relaxationszeitkonstanten T_2 :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma [\vec{M} \times \vec{B}]_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2}, \quad (2.10)$$

Für M_x und M_y folgt daraus:

$$M_x = M_x(0) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot \sin(\omega_0 t) \quad (2.11)$$

$$M_y = M_y(0) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot \cos(\omega_0 t) \quad (2.12)$$

Die bei diesem Prozess zunächst phasenkohärenten Kernspins erfahren durch Wechselwirkung mit benachbarten Spinnmomenten und der damit verbundenen lokalen Änderung des B -Feldes jedes einzelnen Spinnmomentes eine Dephasierung, die den Zerfall der Magnetisierung im Vergleich zum T_1 -Prozess beschleunigt. Die T_2 -Relaxation erfolgt aus diesem Grund schneller oder mindestens genauso schnell wie die der T_1 -Relaxation ($T_2 \leq T_1$).

Weitere Faktoren, wie die Feldinhomogenität über das Probenvolumen sowie mögliche magnetisch wirksame Bestandteile in der Probe, können eine weitere Beschleunigung des Zerfalls bewirken. Diese zusätzlichen Effekte werden zu einer T_2^+ genannten Komponente zusammengefasst [2], so dass die während einer Messung beobachtete Zeitkonstante T_2^* der reziproken Summe aus beiden Zeitkonstanten entspricht.

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^+} \quad (2.13)$$

Der T_2 -Abklingprozess ist zum Teil reversibel und kann beispielsweise durch Inversion des Besetzungsverhältnisses der Kernspins durch resonantes Einstrahlen für eine Rephasierung der Spinnmomente verwendet werden. Diese Vorgehensweise wird als Messung des Spinechos bezeichnet und wird in einer Messsequenz verwendet, um die T_2 -Relaxationszeitkonstante einer Probe unabhängig von T_2^+ -Einflüssen zu ermitteln.

2.2 Konzepte zur Messung der Magnetresonanz in kleinen Magnetfeldern

Verschiedene Methoden wurden zur Messung der Magnetresonanz in niedrigen Magnetfeldern entwickelt. Nachfolgend werden zwei unterschiedliche Konzepte vorgestellt, die es ermöglichen, Messungen unterhalb einer magnetischen Flussdichte von $B = 200 \mu\text{T}$ durchzuführen.

Field-Cycling Methode

Erste Arbeiten zum Thema Field-Cycling wurden 1951 von Purcell und Pound [44] veröffentlicht. In den Folgejahren wurden instrumentelle Verbesserungen vorgestellt, wie beispielsweise ein schnell schaltbarer supraleitender Magnet zur Felderzeugung von Schauer et al. [46]. In einer Übersichtsarbeit von Noack [40] sind spezielle Messzyklen sowie Field-Cycling Techniken ausführlich dargestellt.

Field-Cycling Methoden eröffnen die Möglichkeit, Untersuchungen über einen großen Larmorfrequenzbereich von etwa 10 Hz bis zu Frequenzen von 50 MHz in einem experimentellen Aufbau durchzuführen. Unter anderem wurde diese Methode für die Relaxationsspektroskopie zur Untersuchung von spektralen Komponenten der Molekülbewegung, hauptsächlich an Flüssigkeiten wie beispielsweise Glycerin, Wasser, paramagnetischen Lösungen (CuCl_2) und Proteinlösungen verwendet.

Im einfachsten Fall werden dabei die Kernspins wie in einem konventionellen Hochfeld

NMR-Spektrometer in einem B_0 -Feld mit typischen Feldstärken ab 1 T magnetisiert. Im Anschluss folgt eine Phase der Evolution der Kernspins in einem B -Feld, das unabhängig von B_0 eingestellt wird. Nach der Evolutionsphase erfolgt die Messung wieder im B_0 -Feld mit Hilfe resonanter Einstrahlung gepulster Wechselfelder. Die Phase der Evolution der Kernspins zwischen der Polarisierung und der Messung erfolgt, im Rahmen der jeweiligen instrumentellen Möglichkeiten, in variabel einstellbaren B -Feldern. Dabei wird zwischen mechanischen und elektronischen Field-Cycling Systemen unterschieden. Bei den mechanischen Systemen [44][23] wird das zu untersuchende Probenvolumen nach der Polarisierung im B_0 -Feld in das Evolutionsfeld bewegt, um nach der Evolution wieder in das B_0 -Feld bewegt zu werden, in dem die Messung erfolgt. Die elektronischen Systeme [46][40] nehmen die Feldänderung durch schnell geschaltete Magnetfelder vor, ohne die Probe zu bewegen. Sie haben den höheren experimentellen Aufwand, erreichen dadurch aber kürzere Verzögerungszeiten ($\approx 0,7$ ms [8]) zwischen der Evolutions- und der Messphase und können damit auch schneller abklingende Prozesse messen.

Der apparative Aufwand für das mechanische bzw. elektronische Schalten ist erheblich und stößt bisweilen an seine Grenzen, wenn beispielsweise sehr schnell abklingende Prozesse im Experiment untersucht werden sollen. Die erreichbare Frequenzauflösung des Spektrometers wird durch die relative Homogenität des Evolutionsfeldes begrenzt.

NMR mit Vorpolarisation

Die Messung der NMR mit Vorpolarisation beschreibt eine Messmethode, wenn aufgrund der geringen Magnetfeldstärke des B_0 -Feldes keine relevanten Magnetisierungen eines Probenvolumens mehr erreicht werden. Dabei werden mindestens zwei voneinander unabhängige Magnetfelder für die Messung der NMR in niedrigen Detektionsfeldstärken verwendet. Eines wird für die Vorpolarisation (B_{pol}) des Probenvolumens benötigt. Die hierbei verwendeten magnetischen Flussdichten betragen bis zu einigen 100 mT und werden statisch für eine definierte Zeit zugeschaltet. Die Messung erfolgt nach dem Abschalten der Vorpolarisation im Detektionsfeld (B_{det}), das nun auch eine wesentlich geringere Magnetfeldstärke haben kann, da die Magnetisierung des Probenvolumens bereits durch die Vorpolarisation erfolgte.

Erste NMR-Messungen unter Verwendung von Induktionsspulen wurden 1946 von Purcell [45] und Bloch [9] in magnetischen Flussdichten von etwa 100 mT durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der physikalischen Zusammenhänge der NMR findet sich in der Arbeit von Bloembergen et al. [11]. Ein Beispiel für NMR-Messungen in niedrigen Magnetfeldern findet sich bei Packard und Varian 1954 [42], die ihre Messungen im Magnetfeld der Erde durchgeführt haben.

Von Greenberg [27] wurde vorgestellt, dass in niedrigen Magnetfeldstärken unterhalb von etwa 500 mT das SNR induktiver Verfahren zunehmend schlechter wird gegenüber der

Verwendung von supraleitenden Quanteninterferometern (SQUIDs) als Detektoren für das NMR-Signal. Während bei der Messung der NMR-Signale mit Spulen die Messgröße dB/dt mit abnehmendem Magnetfeld überproportional schlechter wird, messen SQUIDs frequenzunabhängig die magnetische Flussdichteänderung B . Zudem sind SQUIDs bedingt durch das niedrige Rauschniveau, das bei heutigen SQUIDs im Bereich weniger fT/\sqrt{Hz} liegt, sehr empfindliche Magnetfelddetektoren.

Seit etwa 10 Jahren arbeiten einige Gruppen weltweit an NMR-Messsystemen mit supraleitenden Quanteninterferometern (SQUIDs) in Magnetfeldern unterhalb von $200\text{ }\mu\text{T}$. So finden sich für die Spektroskopie an Flüssigkeiten beispielsweise Arbeiten von Trabesinger et al. [53] und Souza et al. [50], für Grundlagenexperimente zur direkten Messung von Hirnströmen von Burghoff et al. [16] [15] sowie für die Kombination aus funktionellen und bildgebenden Informationen der Magnetoenzephalographie (MEG) und dem Magnet-Resonanz-Imaging (MRI) von Matlachov et al. [35] und Clarke et al. [20]. Es gibt Anwendungen zur Detektion von Sprengstoff, die beispielsweise für den Betrieb auf Flughäfen entwickelt wurden [24]. Darüber hinaus gibt es auch Arbeiten von Zhang et al. [58], die Messungen der NMR im Erdmagnetfeld mit high T_c SQUIDs durchgeführt haben. High T_c kennzeichnet hierbei den für den Aufbau des SQUIDs verwendeten Typ von Supraleitern, denen die Kühlung mit flüssigem Stickstoff (77 K) für das Erreichen des supraleitenden Zustandes genügt.

Der Messbereich dieser Gruppen erstreckt sich von $200\text{ }\mu\text{T}$ bis hinab zu etwa 100 nT . Für Messungen unterhalb des Erdmagnetfeldes von etwa $46\text{ }\mu\text{T}$ muss das Probenvolumen gegen seine direkte Umgebung magnetisch abgeschirmt werden. Das kann durch eine aktive Kompensation des Erdmagnetfeldes, durch die Verwendung von passiven magnetischen Abschirmungen oder einer Kombination aus beidem erfolgen.

Der apparative Aufwand, für diese im Folgenden als DC-Methode bezeichnete Art NMR im Niedrigfeld zu messen, ist nicht zu unterschätzen. Der wesentliche Unterschied ist die Verwendung der SQUID-Sensoren anstelle von Induktionsspulen zur Messung der NMR-Signale. Das sehr gute SNR von SQUIDs für einen Frequenzbereich von $0,1\text{ Hz}$ bis zu einigen MHz erlaubt empfindliche Messungen auch im Niedrigfeld. SQUID-Sensoren benötigen jedoch für ihren Betrieb eine Umgebungstemperatur von unter 25 K (low T_c) bzw. unter 140 K (high T_c). Sie werden dazu mit tiefkalt verflüssigten Gasen in einem Kryostaten positioniert, dessen mechanischer Aufbau nicht unwesentlich zur messtechnischen Leistungsfähigkeit eines Messsystems beiträgt (siehe Abschnitt 3.1.3). Noch entscheidender ist aber die Empfindlichkeit der SQUID-Sensoren, die es ermöglichen, magnetische Flussdichten im Bereich weniger Femtotesla aufzulösen. Hier ist zum Teil erheblicher Aufwand zu ihrem Schutz besonders während der Phase der Vorpolarisation notwendig.

3 Konzeption und Realisierung des Messsystems

3.1 Beschreibung infrastruktureller Komponenten

3.1.1 Begriffsdefinition des Niedrigfeldes

Da der Begriff „Niedrigfeld“ nicht klar definiert ist, wird er in dieser Arbeit für magnetische Flussdichten von $B \leq 200 \mu\text{T}$ verwendet. Diese Definition ist auch hier willkürlich, richtet sich jedoch nach den verwendeten Detektionsfeldstärken all jener Gruppen die, soweit derzeit bekannt, unter Verwendung von SQUID-Sensoren kernmagnetische Resonanzmessungen vornehmen [20][58][24][32]. In diesem Bereich ist das Magnetfeld der Erde von etwa $B_{\text{Erde}} \approx 46 \mu\text{T}$ enthalten. Um Messungen unterhalb dieser Grenze zu ermöglichen, ist eine adäquate magnetische Abschirmung notwendig. Im folgenden wird daher der für die Realisierung des Messsystems verwendete magnetische Abschirmraum der PTB im Abschnitt 3.1.2 beschrieben. In dem darauf folgenden Abschnitt 3.1.3 wird das verwendete magnetische Messsystem mit seinen Einzelkomponenten, wie den SQUID-Sensoren, sowie dessen technische Eigenschaften beschrieben.

3.1.2 Magnetisch geschirmter Raum

Der Berlin Magnetically Shielded Room-2 (BMSR-2) ist ein magnetisch abgeschirmter Raum mit den Innenmaßen $(2,8 \times 2,8 \times 2,8) \text{ m}^3$, der durch eine pneumatisch angesteuerte Tür betreten werden kann. Er ist von sieben Lagen Mu-Metall ($\mu_r \approx 13.000$) zur passiven Abschirmung magnetischer Felder umgeben. Eine zusätzliche Lage Aluminium dient zur Abschirmung von höherfrequenten elektromagnetischen Wechselfeldern. Das BMSR-2 schwächt magnetische Felder um den Faktor $7 \cdot 10^4$ bis hinab zu einer Frequenz von 0,01 Hz [12] (siehe Abbildung 3.1). Zusätzlich kann der Abschirmfaktor durch Einsatz eines drei Achsen Helmholtzspulensystems, das den gesamten Aufbau des BMSR-2 umschließt, auf den Faktor $6 \cdot 10^6$ bis hinab zu einer Frequenz von 0,01 Hz erhöht werden. Drei Fluxgate-Sonden messen vektoriell das aktuelle Magnetfeld und kompensieren es durch Regelung des Stromes im Helmholtz-Spulensystem.

Das im BMSR-2 erreichte Restmagnetfeld ist nach optimaler Entmagnetisierung kleiner

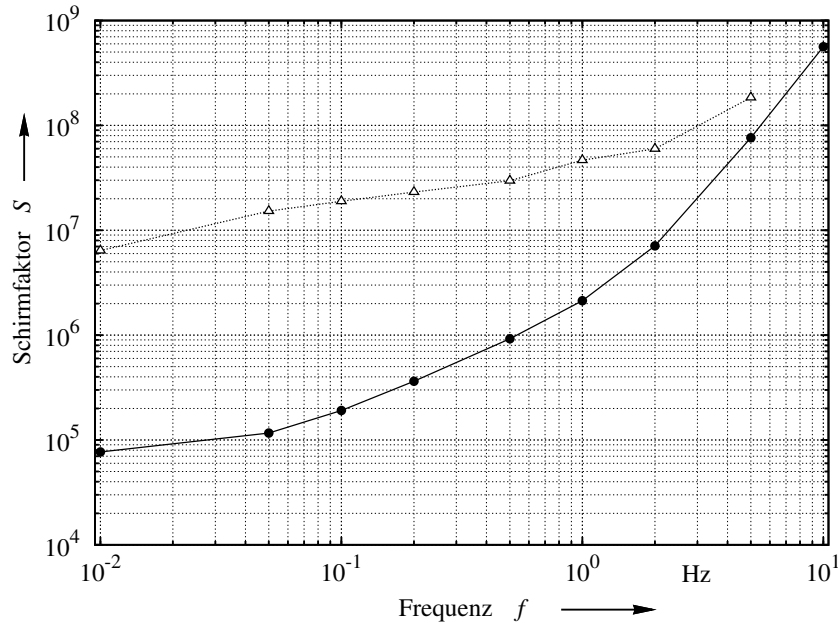


Abbildung 3.1: Frequenzabhängigkeit des passiven (•) und aktiven (Δ) Schirmfaktors des magnetisch geschirmten Raumes BMSR-2.

1 nT und der gemessene Restfeldgradient ist kleiner 12 pT/cm. Um diese Feldbedingungen in der Kammer konstant gewährleisten zu können, ist ein Spulensystem in den Kammerwänden fest installiert, das es ermöglicht, die einzelnen Mu-Metall Lagen der magnetischen Abschirmung zu entmagnetisieren [51]. Das ist besonders nach Experimenten notwendig, bei denen das zu untersuchende Probenvolumen vor der Messung magnetisiert wird. Bei solchen Experimenten können Streufelder auf die Wände der magnetischen Abschirmung einwirken und diese aufmagnetisieren. Der magnetisch geschirmte Raum befindet sich innerhalb eines einlagigen Schalenaufbaus aus Stahlblech von $(12 \times 12 \times 12) \text{ m}^3$ Innenraum zur Abschirmung von Radiofrequenzen (hf-Schirmung). Benötigte elektronische Geräte, wie beispielsweise ein Datenerfassungssystem, werden in einer zusätzlichen Vorschaltkabine betrieben, die eine Erweiterung des hf-Schirmes bildet (siehe Abbildung 3.2).

3.1.3 Magnetisches Messsystem

Ein ursprünglich für hochempfindliche Messungen von schnellen magnetischen Feldänderungen entwickeltes Messsystem, das mit SQUID-Sensoren arbeitet, wurde und wird unter anderem zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens magnetischer Nanopartikel verwendet. Die Beschreibung dieses Messsystems ist in meiner Masterarbeit zum Thema: „Erweiterung eines SQUID Messplatzes zur Messung von magnetischen Nanopartikeln“ beschrieben [30]. Der magnetisch sensitive Teil dieses Systems, bestehend aus einem Kryostaten mit SQUID-Sensoren und dazugehöriger Regelelektronik, weist zwei Besonderheiten auf, die für die Messung der Larmorpräzession im Niedrigfeld von Interesse sind. Zum einen ist es

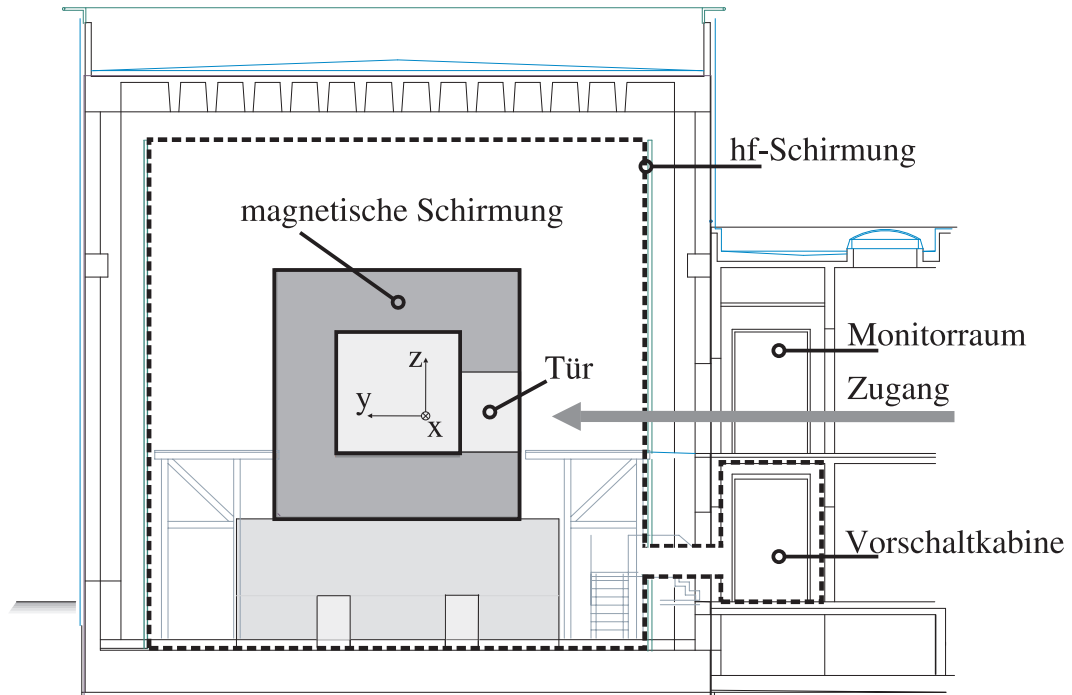


Abbildung 3.2: Übersicht der Raumverteilung des BMSR-2. Die gestrichelte Umrahmung kennzeichnet die Ausdehnung der hf-Schirmung auf die Vorschaltkabine.

so konzipiert, dass es Messungen ermöglicht, bei dem ein Probenvolumen vor der Messung mit einer, relativ zur SQUID-Empfindlichkeit, großen magnetischen Flussdichte von etwa 1 mT in unmittelbarer Nähe der Sensoren magnetisiert werden kann. Zum anderen ist es dabei nach wenigen μs wieder messbereit, wodurch sich Vorgänge kurz nach Abschalten der Vorpolarisation beobachten lassen. Dieser Teil des magnetischen Messsystems soll für die vorliegende Arbeit verwendet werden und wird daher im Folgenden in seinen wichtigsten Eigenschaften beschrieben. Darunter fällt eine kurze Beschreibung des mechanischen Aufbaus sowie die Funktionsweise der SQUIDs und der verwendeten Ausleseelektronik. Tabellarisch werden am Ende des Kapitels die technischen Eigenschaften des magnetischen Messsystems zusammengefasst.

Das magnetische Messsystem besteht aus drei DC-SQUID Magnetometern, die für ihren supraleitenden Betrieb mit flüssigem Helium (lHe) auf $T_{\text{lHe}} = 4,2\text{ K}$ gekühlt werden [22]. Dafür werden sie im Innern eines unmagnetischen Kryostaten aus Glasfaser verstärktem Kunststoff (GFK), mit einem ebenso unmagnetischen Messstab positioniert. Der Teil des Messstabes, der sich im Innern des Kryostaten befindet, besteht aus einer Materialkombination aus Hartpapier und Polyimid (PI). Das Hartpapier wird an dieser Stelle wegen der großen Stabilität sowie der geringen Wärmeleitung von etwa $0,2\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ verwendet. Es verbindet die Regelektronik der SQUID-Sensoren mit deren Halterung aus PI. PI ist ein Kunststoff dessen Bruchzähigkeit bei lHe-Temperatur von 4,2 K um etwa 10% gegenüber Raumtemperatur zunimmt [55], es findet keine Versprödung statt. Auf dieser Halterung sind die SQUIDs im Kryostaten vertikal übereinander, in einem Abstand von

je 60 mm zueinander angeordnet, so dass sie jeweils die z-Komponente (siehe Abbildung 3.3) der magnetischen Flussdichte messen. Durch diese Anordnung können in der Auswertung der Messdaten Software-Gradiometer erster Ordnung zur Bedämpfung magnetischer Quellen fernen Ursprungs sowie Gradiometer zweiter Ordnung für die Bedämpfung magnetischer Quellen mehr lokalen Ursprungs gebildet werden. Der hier verwendete Kryo-

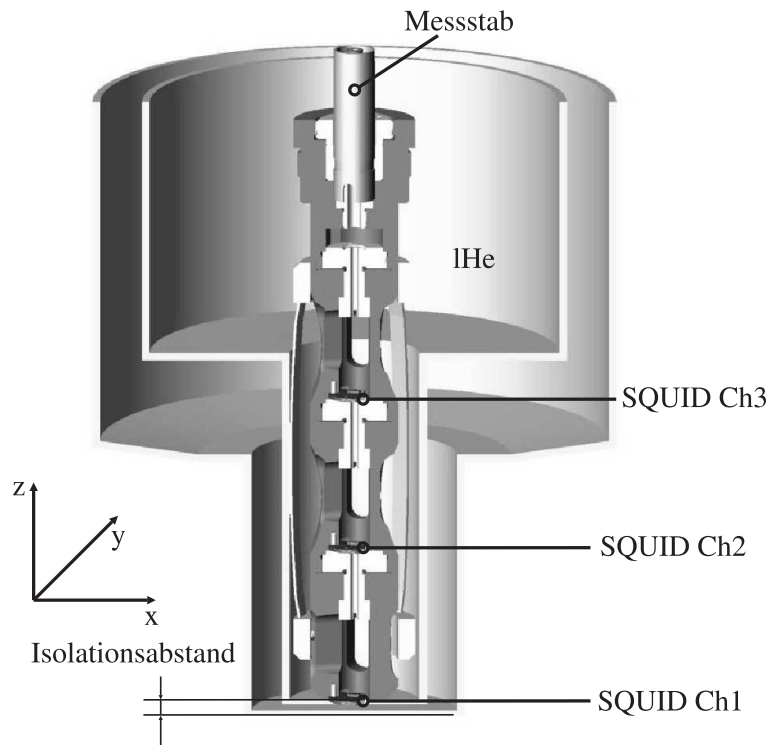


Abbildung 3.3: Schnittdarstellung des verwendeten Kryostaten zur Verdeutlichung der Positionierung der SQUID Sensoren (Ch1 bis Ch3) im Kryostaten sowie des Isolationsabstandes zwischen dem flüssigen Helium (lHe) und der Umgebung.

stat hat einen besonders geringen Abstand zwischen dem Innenboden mit der Temperatur des flüssigen Heliums von 4,2 K und der ebenen Außenfläche bei Raumtemperatur. Dieser Isolationsabstand wurde in eingekühltem Zustand röntgentechnisch ermittelt und beträgt $6,2\text{ mm} \pm 0,1\text{ mm}$ [25]. Je geringer der Isolationsabstand eines Kryostaten bemessen ist, desto schwieriger ist es eine lange Standzeit aufrecht zu erhalten. Die Standzeit beschreibt die Dauer während der das Messsystem ohne Pause für das Nachfüllen von flüssigem Helium verwendet werden kann und beträgt für das hier beschriebene magnetische Messsystem 4 Tage.

Aufgrund der Schrumpfung des GFK-Materials von etwa 2 mm/m für lHe und der Schrumpfung des Messstabes, die im Wesentlichen durch das Hartpapier mit typischen Werten für den Längenausdehnungskoeffizienten α_L von $5 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ bestimmt wird, variiert der Abstand des ebenen Innenbodens je nach Füllstand des Kryostaten zum untersten SQUID. Aus diesem Grund wird der Messstab bei maximal mit lHe gefülltem Kryostaten in Höhe

der oberen Öffnung fixiert, so dass eine zu vermessende Probe über die Messzeit trotz Schrumpfung, stets in einem Abstand von etwa 7 mm zum untersten SQUID positioniert ist. Durch das Abdampfen des lHe über die Messzeit dehnen sich Messstab und Kryostat wieder aus, wobei nur die Ausdehnung des Messstabes zu einer Veränderung des Abstandes SQUID-Probe beiträgt. Aufgrund der geringen Längenausdehnung des Hartpapiers kann diese Ausdehnung auf etwa 0,05 mm, dass entspricht einer Temperaturänderung von 10 K, abgeschätzt werden. Der geringe Abstand des Kryostaten zwischen kaltem Inneren und der Außenfläche bei Raumtemperatur trägt nicht unerheblich zu der Leistungsfähigkeit des Messsystems bei. Die Signalamplitude ist proportional zu $1/r^3$ und nimmt mit wachsendem Abstand r stark ab [47].

Neben den mechanischen Eigenschaften des verwendeten Kryostaten wird die Leistungsfähigkeit des magnetischen Messsystems im Wesentlichen durch die Feldempfindlichkeit sowie das magnetische Flussdichterauschen der verwendeten SQUIDs einschließlich deren Ausleseelektronik bestimmt. Die Feldempfindlichkeit beschreibt die Proportionalität zwischen der magnetischen Flussdichteänderung ∂B und der daraus resultierenden Änderung des magnetischen Flusses $\partial \Phi$ durch dessen feldempfindliche Fläche. Sie wird auf ein Flussquant Φ_0 ($\Phi_0 = h/2e = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{Vs}$) bezogen. Die Feldempfindlichkeit der hier verwendeten SQUIDs beträgt $\partial B_{\text{SQ}}/\partial \Phi = 2,1 \text{ nT}/\Phi_0$, bei einer feldempfindlichen Gesamtfläche von $3,6 \text{ mm} \times 3,6 \text{ mm}$.

Das magnetische Flussdichterauschen $\sqrt{S_B}$ setzt sich aus dem intrinsischen Anteil der SQUIDs sowie aus Rauschanteilen des verwendeten Verstärkers der Ausleseelektronik zusammen und definiert die erreichbare Auflösungsgrenze für Einzelmessungen. Für das in dieser Arbeit verwendete unterste SQUID Ch1 beträgt es $\sqrt{S_B} = 3,1 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ bei einer Frequenz von $f = 1 \text{ kHz}$. Das magnetische Flussdichterauschen ist nicht über den gesamten Frequenzbereich konstant. Es steigt für kleinere Frequenzen leicht an, bis es unterhalb einer Frequenz von $f_c \leq 6 \text{ Hz}$ in den $1/f$ -Bereich über geht. Der unterhalb einer Frequenz von $f \leq 2 \text{ Hz}$ starke Anstieg wird durch die magnetische Abschirmung des BMSR-2 verursacht (siehe Abbildung 3.4). Auch der Kryostat trägt mit etwa $2,4 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ in unmittelbarer Nähe zum Innenboden zum Rauschsignal bei. Im magnetischen Messsystem wirkt dieser Anteil besonders auf das unterste SQUID und summiert sich quadratisch zu $\sqrt{S_B} = 3,9 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ bei einer Frequenz von $f = 1 \text{ kHz}$. Damit ist die untere Messgrenze des magnetischen Messsystems festgelegt.

Das Ausgangssignal eines SQUIDs ist eine Spannung, die sich periodisch mit einem magnetischen Fluss im SQUID ändert (siehe Abbildung 3.5). Eine Periode des Ausgangssignals entspricht exakt einem magnetischem Flussquant Φ_0 [19]. Mit Hilfe einer geeigneten Ausleseelektronik [21] wird das Ausgangssignal des SQUIDs linearisiert, d.h. ein linearer Zusammenhang zwischen B und Φ erzielt. Die hier verwendete DC-gekoppelte Ausleseelektronik basiert auf einem Vorverstärker mit geringem Eingangsspannungsrauschen von

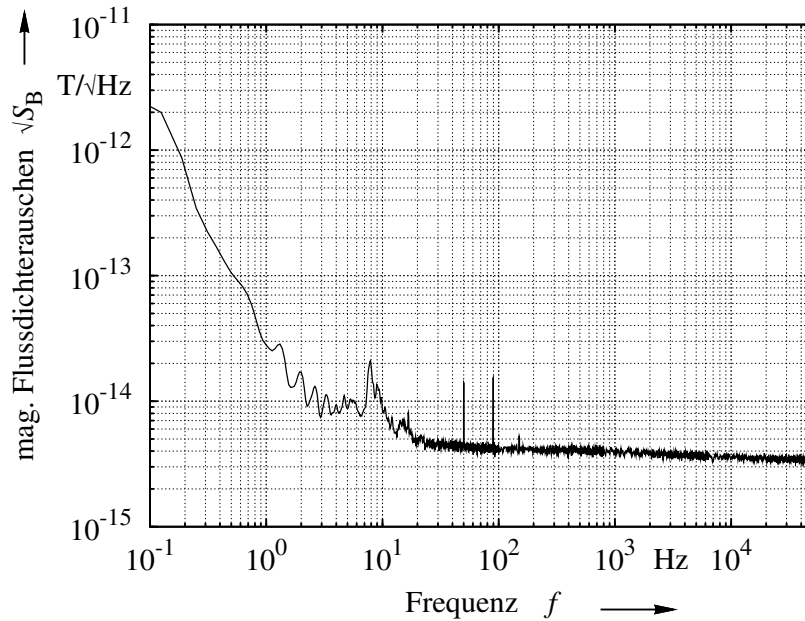


Abbildung 3.4: Magnetisches Flussdichterauschen des untersten SQUIDs Ch1 im magnetischen Messsystem. Die Messung erfolgte im Zentrum des BMSR-2.

$\sqrt{S_V} = 0,4 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$, so dass dieser Beitrag zum Gesamtrauschen des Systems vernachlässigbar ist. Das Funktionsprinzip beruht auf einer geschlossenen Flussregelschleife (**Flux-Locked-Loop**), die den am Ort des Sensors gemessenen magnetischen Fluss zu Null regelt. Für eine maximale Empfindlichkeit des Sensors wird ein Arbeitspunkt W der Regelung in Abbildung 3.5 mit einem Biasstrom I_{bias} und einer Biasspannung U_{bias} so gewählt, dass er sich im steilsten Punkt der Kennlinie befindet und sich damit bei der geringsten Flussänderung durch das SQUID eine maximale Änderung der Spannung über das SQUID ergibt. Diese Spannung wird mit dem Vorverstärker (OPV) verstärkt. Ein anschließender Integrator summiert das Eingangssignal, das im Messmodus über einen Rückkoppelwiderstand R_{fb} sowie eine Rückkoppelspule L_{fb} den magnetischen Fluss Φ_{Signal} im SQUID durch den rückgekoppelten Fluss Φ_{fb} kompensiert. Das Regelsignal U_{OUT} der FLL-Elektronik ist proportional der angelegten Flussdichte B . Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich durch die Feldempfindlichkeit $\partial B_{\text{SQ}}/\partial \Phi = 2,1 \text{ nT}/\Phi_0$ des SQUIDs und dem Spannungs-zu-Fluss Koeffizienten der sich in Abhängigkeit vom gewählten Rückkoppelwiderstand R_{fb} der Regelschleife errechnet. Er beträgt für die verwendete Konfiguration $\Delta B/\Delta U_{\text{OUT}} = 3,45 \text{ nT/V}$. Zusammen mit dem maximalen Ausgangsspannungsbereich von $\pm 10 \text{ V}$ wird damit der Dynamikbereich des magnetischen Messsystems mit $\pm 34,5 \text{ nT}$ festgelegt.

Die FLL-Elektronik wird in zwei Modi betrieben (siehe Abbildung 3.6). Wenn so schnelle Feldänderungen auf das SQUID wirken, dass die Regelelektronik diesen nicht folgen kann, kann der Integrator (Integrator-Reset) überbrückt werden. Das ist beispielsweise während der Phase der Polarisierung eines Probenvolumens von Nutzen. Im Messmodus ist die Flussregelschleife über den Rückkoppelwiderstand R_{fb} geschlossen. Das Regelsignal ist

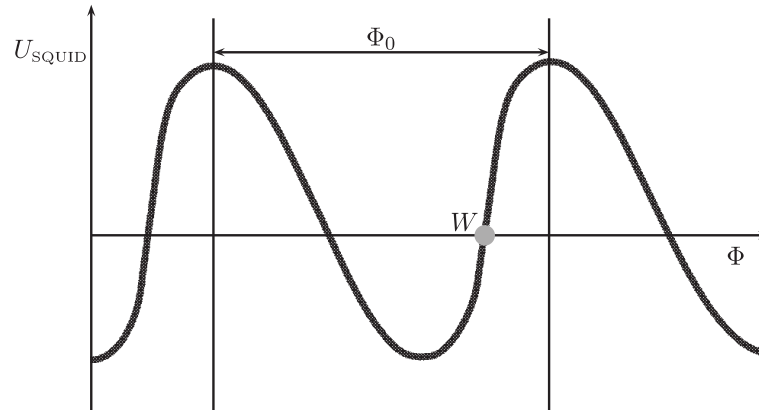


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Spannungs-zu-Fluss-Kennlinie eines SQUID mit gekennzeichnetem Arbeitspunkt W der Regelelektronik.

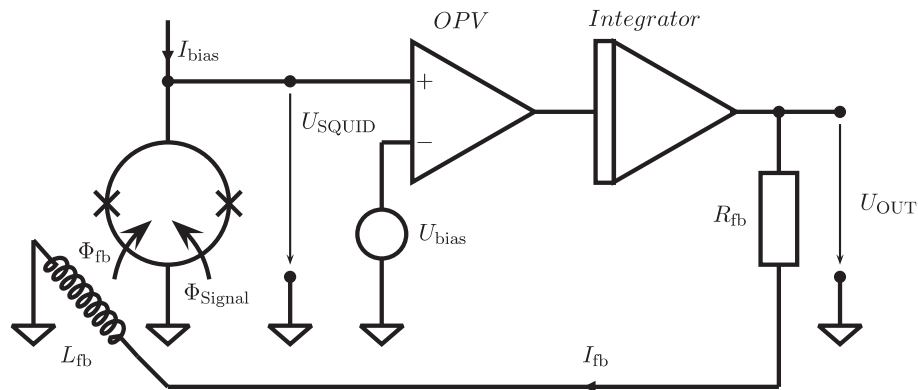


Abbildung 3.6: Prinzipdarstellung der verwendeten Regelelektronik zum Auslesen der SQUIDs.

proportional der am SQUID auftretenden Magnetfeldänderung.

Die Bandbreite im Messmodus beträgt $BW_{FLL} = 300 \text{ kHz}$ und setzt sich aus dem Transfereffizienten der SQUIDs und dem Verstärkungs-Bandbreiten-Produkt (GBP) der FLL-Elektronik von 1200 MHz zusammen. Der lineare Bereich der Spannungs-zu-Fluss Kennlinie kann auf etwa $0,035 \cdot \Phi_0$ [19] abgeschätzt werden. Zusammen mit der Bandbreite im Messmodus folgt daraus eine maximale Signalfolgeschwindigkeit von etwa $10 \text{ k}\Phi_0/\text{s}$. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der technischen Eigenschaften des magnetischen Messsystems.

SQUID Sensor Ch 1		
magnetisches Flussdichterauschen $\sqrt{S_B}$ ($f = 1$ kHz)	3,07	fT/ $\sqrt{\text{Hz}}$
Feldempfindlichkeit $\partial B/\partial \Phi$	2,1	nT/ Φ_0
Strom-zu-Fluss Koeffizient $\partial I_{\text{fb}}/\partial \Phi$	20	$\mu\text{A}/\Phi_0$
Gesamtfläche des SQUIDs A_{SQUID}	(3,6 · 3,6)	mm ²
FLL-Elektronik		
Bandbreite im Messmodus BW_{FLL}	300	kHz
Signalfolgegeschwindigkeit	10	k Φ_0 /s
Fluss-zu-Spannungs-Koeffizient $\Delta B/\Delta U_{\text{Out}}$	3,45	nT/V

Tabelle 3.1: Technische Daten des SQUID Ch1 sowie der Regelelektronik (FLL).

3.2 Konzeptionelle Vorbetrachtungen

3.2.1 Probensubstanz

Aus der Zielstellung geht als wichtigste zu untersuchende Probensubstanz das Wasser hervor. Für die grundlegenden Untersuchungen zur funktionellen NMR-Bildgebung ist die Kenntnis der Eigenschaften von Wasser im Niedrigfeld von besonderer Bedeutung, da Wasser im menschlichen Körper zu einem Anteil von etwa 63% vorhanden ist. Aus diesem Grund wurde für den größten Teil der Untersuchungen in dieser Arbeit Wasser verwendet. Um die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wassers für den Zeitraum der durchgeführten Experimente dieser Arbeit sicher zu stellen, wurden zwei kommerzielle Wasser für die Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit den Handelsnamen Rotisolv® (Fa. Roth) und LiChrosolv® (Fa. Merck) ausgewählt. Deren Reinheiten sind nach der Norm EN ISO 3696 [1] spezifiziert. Lediglich in einem Experiment dieser Arbeit wurde zudem Leitungswasser verwendet.

Da bei einer Wasserprobe in dem Larmorfrequenzbereich von 100 Hz bis 1000 Hz mit einer Änderung der Relaxationszeitkonstanten zu rechnen ist [26], wurde als Vergleichssubstanz Benzol verwendet, das diese Eigenschaft nicht aufweisen sollte. Benzol (C_6H_6) in einer Reinheit von 99% hat ebenfalls eine hohe Protonendichte, die jedoch im direkten Vergleich zum H_2O um den Faktor 6,5 geringer ist, wodurch mit einer reduzierten Signalstärke bei gleichem Volumen zu rechnen ist.

3.2.2 Abschätzung des magnetischen Moments

Die zu erwartende Signalamplitude im Frequenzspektrum einer Messung an Wasser- bzw. Benzolproben kann bei der gegebenen Empfindlichkeit des SQUID-Messsystems abge-

schätzt werden. Ausgangspunkt hierfür ist das weiße Rauschniveau des untersten SQUIDs im System mit einem magnetischen Flussdichterauschen von $\sqrt{S_B} = 3,9 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$. Für ein angenommenes minimales Signal-zu-Rausch Verhältnis von $\text{SNR} \approx 100$ entspricht das einem Spitzenwert der im Dichtespektrum auftretenden Linie von $\sqrt{S_B} \approx 17 \text{ pT}/\sqrt{\text{Hz}}$. Diese 17 pT bezogen auf eine Frequenzbandbreite von einem Hertz am Ort des SQUIDs müssen von einem magnetischen Moment einer Probe erzeugt werden, die sich in einem durch den Kryostaten vorgegebenen minimalen Abstand der Probe zum Sensor von etwa $r_z = 7 \text{ mm}$ befindet.

Mit der Formel für das magnetische Dipolmoment in Gleichung 3.1 können die Vektorkomponenten einer magnetischen Flussdichte \vec{B} ausgehend von einem magnetischen Dipolmoment \vec{m} , bei Berücksichtigung der geometrischen Abhängigkeit (\vec{r}), berechnet werden. Wenn man jedoch von einer magnetischen Flussdichte auf das magnetische Moment schließen möchte, führt das zum so genannten inversen Problem [43]. Es gibt mehrere berechenbare Lösungen für $\vec{m}(\vec{r})$, die die selbe Flussdichte $\vec{B}(\vec{r}')$ bewirken.

$$\vec{B}(\vec{r}') = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r}) \vec{r}}{|\vec{r}|^5} - \frac{\vec{m}}{|\vec{r}|^3} \right) \quad (3.1)$$

Unter der Annahme einer punktförmigen Probe und der Beschränkung auf eine Vektorkomponente lässt sich die Gleichung so vereinfachen, dass eine Abschätzung des magnetischen Momentes möglich wird. Die Beschränkung auf beispielsweise die z-Komponente liefert das magnetische Moment m_z mit:

$$m_z = 2\pi \frac{B_z z^3}{\mu_0} \quad (3.2)$$

Hierbei ist B_z die magnetische Flussdichte durch die feldempfindliche Fläche des SQUIDs, z ist der Abstand zwischen Probe und SQUID und μ_0 ist die magnetische Feldkonstante. Für den minimalen Abstand sowie die magnetische Flussdichte im Sensor für ein SNR von 100 lässt sich ein minimal benötigtes magnetisches Moment der Probe von $m_z \approx 120 \text{ pAm}^2$ abschätzen. Dabei bleibt jedoch die endliche Ausdehnung des Probenvolumens unberücksichtigt.

3.2.3 Benötigtes Probenvolumen

Bei Festlegung auf eine Probensubstanz, wie beispielsweise Wasser (H_2O), lässt sich das benötigte Probenvolumen aus dem zuvor berechneten magnetischen Moment m_z abschätzen. Das magnetische Moment m_z kann vereinfacht als Magnetisierung M_z der Gesamtprobe in

Gleichung 3.3 angenommen werden. Die Magnetisierung zum Zeitpunkt $t=0$ einer Messung ist proportional der Stärke der Vorpolarisation der Probe. Bei einer angenommenen Vorpolarisation durch $B_{\text{pol}} = 1 \text{ mT}$ lässt sich die Zahl N der Protonen des H_2O , die zum Signal beitragen, mit der Hochtemperaturnäherung berechnen:

$$N = \frac{M_z 4 k \vartheta}{B_{\text{pol}} \gamma^2 \hbar^2} \quad (3.3)$$

Für eine Temperatur von $\vartheta = 300 \text{ K}$ errechnet sich eine Protonenzahl von $N = 606,2 \cdot 10^{21}$. Daraus ergibt sich für H_2O eine Anzahl von $N_{\text{H}_2\text{O}} = 303,1 \cdot 10^{21}$ Molekülen. Mit der Molmasse von H_2O von $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \text{ g/mol}$ und der Avogadrozahl N_A errechnet sich eine Probenmasse von $m_{\text{H}_2\text{O}} \approx 9 \text{ mg}$. Damit kann das benötigte Probenvolumen auf etwa $V_P \approx 9 \text{ ml}$ abgeschätzt werden.

Aus dieser Abschätzung würde ein Volumen von $9 \text{ ml H}_2\text{O}$ ausreichen, um in einer magnetischen Flussdichte $B_{\text{pol}} = 1 \text{ mT}$ magnetisiert und in einem Abstand SQUID zu Probe von 7 mm eine magnetische Flussdichte von $B_{\text{SQ}} \approx 70 \text{ pT}$ im SQUID zu bewirken. Dabei wurde beispielsweise die Probe als eine punktförmige Quelle betrachtet die keinerlei Feldinhomogenitäten ausgesetzt ist. Weiterhin wurde die geometrische Abhängigkeit des Sensors zur Probe vernachlässigt. Aus diesem Grund werden die abgeschätzten 9 ml als unterste Grenze für die Wahl eines geeigneten Probengefäßes angesehen.

Nicht nur das benötigte Probenvolumen ist für die Auswahl eines geeigneten Standardgefäßes für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an flüssigen Proben zu berücksichtigen, sondern auch die chemischen Eigenschaften des Materials aus dem das Gefäß besteht. Das Material sollte nach Möglichkeit keinerlei Veränderungen der Zusammensetzung der Probensubstanz hervorrufen, sich also chemisch neutral verhalten. Weiterhin sollte das Gefäß flüssigkeitsdicht zu verschließen sein, da die für diese Arbeit verwendeten Probensubstanzen in flüssiger Form untersucht werden. Der Kunststoff Polyethylen (PE) ist chemisch neutral und als solcher in der Laborchemie ein oft verwendetes Material für Behältnisse zur Lagerung verschiedenster chemischer Proben. Noch entscheidender ist, dass dieses Material in den angestrebten Magnetfeldstärken nicht magnetisierbar ist.

Unter Berücksichtigung aller obigen Überlegungen zur Signalstärke einer Probe wurde ein Gefäß für alle Messungen dieser Arbeit ausgewählt, das eine messbare Signalstärke ausgehend von der Probe sicherstellt. Es besteht aus Polyethylen und hat eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von $\varnothing = 26 \text{ mm}$ bei einer Höhe von $h = 60 \text{ mm}$. Eine Schraubkappe ermöglicht ein flüssigkeitsdichtes Verschließen des Gefäßes. Das Innenvolumen ist mit $V \approx 25 \text{ ml}$ größer als die abgeschätzte Mindestmenge und sollte damit ein ausreichendes magnetisches Moment nach einer Magnetisierung aufweisen.

3.3 Konzeption des Messsystems

Der Magnetfeldbereich in dem beispielsweise Graf et al. [26] relaxometrische Veränderungen der T_1 -Relaxationszeiten beobachtet hat liegt unterhalb des Erdmagnetfeldes. Um in diesem Bereich optimale Bedingungen herzustellen, soll das Gesamtsystem für den Betrieb im magnetisch abgeschirmten Raum (BMSR-2) entwickelt werden. In diesem soll das zuvor beschriebene magnetische Messsystem mit den SQUID-Sensoren verwendet werden, das in seiner Auslegung für Messungen verwendet werden kann, in denen die Probe zuvor mit etwa einem Millitesla polarisiert wird.

Im Kapitel 2.2 dieser Arbeit sind zwei methodische Ansätze für die Messungen der Magnetresonanz im Niedrigfeld beschrieben. Dabei zeichnet sich die DC-Methode durch wenige zusätzlich erforderliche Aufbauten aus, weswegen sie für die Umsetzung der Messungen ausgewählt wurde. Diese zusätzlichen Aufbauten bestehen im Wesentlichen aus Spulen zur Generierung zweier voneinander unabhängiger Magnetfelder, eines für die Vorpolarisation des Probenvolumens sowie eines für das Detektionsfeld in dem gemessen werden soll.

Aus den Abschätzungen für die verwendeten Probensubstanzen Wasser und Benzol ist für ein ausreichendes magnetisches Gesamtmoment der Probe eine Vorpolarisation von etwa einem Millitesla erforderlich. Wenn die experimentellen Randbedingungen es zulassen, sollte die Möglichkeit bestehen, die Polarisationsfeldstärke auch zu erhöhen. Dabei sollte das Magnetfeld für die Vorpolarisation möglichst das gesamte Volumen des verwendeten Probengefäßes überstreichen. Eine Möglichkeit so ein Magnetfeld zu erzeugen, ist die Verwendung einer Spule. Spulen sind zum einen gut an die Form des Probengefäßes anzupassen, zum anderen lässt sich die Stärke der Vorpolarisation relativ einfach über die elektrische Stromstärke durch die Spule variieren. Die Dauer der Vorpolarisation richtet sich nach der T_1 -Relaxationszeitkonstanten der zu magnetisierenden Probensubstanz (siehe Abschnitt 2.1). Für die in dieser Arbeit verwendeten Proben hat Benzol mit $T_1 \approx 3\text{ s}$ die größte Zeitkonstante. Nach fünf Zeitkonstanten T_1 werden nach Gleichung 2.9 99,3% der Gleichgewichtsmagnetisierung erreicht, so dass die gerätetechnisch erforderliche, maximale Dauer der Vorpolarisation etwa 15 s beträgt. Ähnliches gilt für die Messzeit. Der Zerfall der Magnetisierung erfolgt mit der T_2 -Relaxationszeitkonstanten. Diese ist physikalisch bedingt (siehe Kapitel 2) immer kleiner bzw. maximal gleich der T_1 -Relaxationszeitkonstanten. Entsprechend ergibt sich gerätetechnisch für das Messsystem eine maximal benötigte Messzeit von ebenfalls 15 s. Unabhängig vom technisch Möglichen sondern vielmehr aus praktischen Gründen, wie später im Abschnitt 3.7.1 näher erläutert, werden für den größten Teil der Messungen in dieser Arbeit eine Vorpolarisationsdauer von $t_{\text{pol}} = 3\text{ s}$ sowie eine Messzeit von $t_{\text{meas}} = 10\text{ s}$ verwendet.

Für das Magnetfeld, in dem die Messung erfolgen soll, ist ein variabler Bereich bis maximal $50\text{ }\mu\text{T}$ angestrebt. Da jede Inhomogenität über das Probenvolumen zu einer Verringerung

der T_2 -Relaxationszeit führt [32], müssen die für die Generierung eines homogenen Detektionsfeldes zu realisierenden Spulenaufbauten an das Volumen des verwendeten Probengefäßes angepasst sein. Bei diesen Aufbauten ist weiterhin darauf zu achten, dass sie zum einen aus nicht magnetisierbaren Materialien hergestellt werden und zum anderen, dass das Rauschniveau und damit die untere Messgrenze des magnetischen Messsystems nach Möglichkeit nicht oder nur wenig beeinflusst wird. Das ist besonders im Hinblick auf das Stromrauschen der für die Spulen benötigten Stromquellen von Bedeutung.

Die Messgröße ist die magnetische Flussdichteänderung $B_z(t)$ durch das SQUID, ausgehend von dem um die Richtung eines Detektionsfeldes \vec{B}_{det} präzedierenden magnetischen Gesamtmomentes der Probe. Durch die Detektionsfeldstärke sowie die Kernart ist die Präzessionsfrequenz definiert (siehe Kapitel 2). Dabei müssen die verwendeten SQUIDs im Zusammenspiel mit der verwendeten Regelelektronik diesen Feldänderungen folgen können. Bei einer spezifizierten oberen Detektionsfeldgrenze von $50 \mu\text{T}$ ergibt sich eine Maximalfrequenz für Protonen von etwa $2,2 \text{ kHz}$. Das berechnete magnetische Moment für ein minimales Probenvolumen beträgt 120 pAm^2 . Bezogen auf das verwendete Standardvolumen von 25 ml ergibt sich ein maximales magnetisches Moment von 330 pAm^2 bei Betrachtung der Probe als punktförmige Quelle. Mit Gleichung 3.1 errechnet sich daraus in 7 mm Abstand der Probe zum SQUID eine Flussdichte von $B_{\text{Probe}} \approx 190 \text{ pT}$. Mit Berücksichtigung der feldempfindlichen Fläche der SQUIDs und der maximal erwarteten Frequenz ergibt das eine maximal benötigte Signalfolgegeschwindigkeit von etwa $1,5 \text{ k}\Phi_0/\text{s}$. Damit sollte, auch bei Erhöhung der Polarisationsfeldstärken und den damit verbundenen größeren magnetischen Momenten der Probe, die SQUID-Messtechnik mit $10 \text{ k}\Phi_0/\text{s}$ für das geplante Messsystem ausreichend schnell sein.

Für die Aufzeichnung der Messdaten wird weiterhin eine geeignete Datenerfassung benötigt. Diese sollte an die verwendete magnetische Messtechnik angepasst sein. Die Regelelektronik hat einen Ausgangsspannungsbereich von $\pm 10 \text{ V}$, so dass die Datenerfassung einen entsprechenden Eingangsspannungsbereich in dieser Größenordnung aufweisen sollte. Für eine Amplitudenauflösung von 1 pT/Bit sollte, bei $\pm 10 \text{ V}$ Eingangsspannungsbereich und dem durch die SQUID-Messtechnik vorgegebenen Spannungs-zu-Fluss Koeffizienten von $\Delta B/\Delta U_{\text{OUT}} = 3,45 \text{ nT/V}$, eine Auflösung der Datenerfassung von mindestens 16-Bit gewählt werden. Die minimale Abtastrate des Datenerfassungssystems wird durch die spezifizierte obere Detektionsfeldgrenze sowie durch die Protonen vorgegeben, die untersucht werden sollen. Protonen haben in der angestrebten oberen Grenze des Detektionsfeldes von $50 \mu\text{T}$ eine Larmorfrequenz von $2,2 \text{ kHz}$. Unter Berücksichtigung des Nyquist-Theorems [41] bedeutet das eine minimale Abtastrate des Datenerfassungssystems von etwa $4,4 \text{ kHz}$.

Die DC-Methode benötigt eine zeitliche Steuerung für das Schalten der Magnetfelder sowie für das Starten der Messdatenerfassung (Trigger). Diese zeitliche Steuerung soll von einem Computer aus vorgenommen werden. Von dort sollen zudem die Einstellungen der

benötigten Magnetfeldstärken sowie Schaltzeitpunkte für ein Experiment erfolgen. Für Relaxationsexperimente, bei dem das Messsignal einer Probe in Abhängigkeit von der Detektionsfeldstärke vermessen wird, kann damit das gesamte Experiment von diesem Computer aus gesteuert werden.

Mit allen zuvor angestellten Betrachtungen sind für die Realisierung des Messsystems für die Niedrigfeld-Magnetresonanz Spulen zur Erzeugung eines Magnetfeldes für die Vorpolarisation einer Probe sowie für die Erzeugung eines Detektionsfeldes innerhalb des BMSR-2 zu entwickeln. Diese benötigen für ihren Betrieb Stromquellen, die zum einen an die Erfordernisse der zeitlichen Steuerung angepasst sein müssen, zum anderen die Sensitivität der SQUID-Sensoren nicht beeinträchtigen dürfen. Weiterhin ist eine Datenerfassung und Systemsteuerung aufzubauen und ein entsprechendes Messprogramm für die Experimentsteuerung zu erarbeiten, so dass am Ende die Datenerfassung und Steuerung sowie die Spulenaufbauten zusammen mit dem hochempfindlichen magnetischen Messsystem verwendet werden können. Hierbei sind speziell bei der Kombination aus hoher SQUID-Empfindlichkeit im Bereich weniger Femtotesla (10^{-15} T) und den magnetfelderzeugenden Spulen im Fall der Vorpolarisation im Bereich einiger Millitesla (10^{-3} T) eine besondere Herausforderung.

In den folgenden Kapiteln werden die Entwicklung der benötigten Spulen sowie die speziell angepassten Stromquellen beschrieben. Es folgt im Weiteren die Beschreibung der Messdatenerfassung und Steuerung, die für den Gesamtaufbau des Messsystems zur Messung der Magnetresonanz im Niedrigfeld erforderlich sind.

3.4 Spulen und Stromquellen

3.4.1 Allgemeine Vorbetrachtungen

Aus den Betrachtungen in Kapitel 3.3 ergibt sich die Forderung nach einstellbaren Magnetfeldern für die Vorpolarisation sowie für das Detektionsfeld. Eine einfache Möglichkeit einstellbare Magnetfelder zu erzeugen, ist die Verwendung von Spulen. Ein von einem elektrischen Strom durchflossener Leiter erzeugt radialsymmetrisch zur Richtung des Stromes ein magnetisches Feld, das bei einer Leiterschleife zu einer magnetischen Flussdichte in Richtung der Flächennormalen führt. Bei einer Anzahl von Leiterschleifen übereinander gestapelt, wie beispielsweise bei einer Zylinderspule, resultiert eine magnetische Flussdichte B im Zentrum der Spule mit:

$$B = \mu_0 \mu_r I \frac{N}{l} \quad (3.4)$$

Hierbei ist μ_0 die magnetische Feldkonstante, μ_r die Permeabilitätszahl, I der elektrische Strom, N die Anzahl der Windungen und l die Länge der Spule. Bei hinreichender Länge der Spule im Verhältnis zu Ihrem Durchmesser $l > 7 \cdot \varnothing_D$, ist die Abweichung eines im Zentrum der Spule gemessenen Magnetfeldes weniger als 1% vom berechneten Wert [6]. Über das gesamte zylindrische Innere ist die Feldverteilung jedoch nicht homogen. An den Öffnungen des Solenoids sowie in Randnähe reduziert sich das Magnetfeld um den Faktor 2. Eine solche Inhomogenität führt im Falle einer Relaxationsmessung einer Probe zu einem schnelleren Abfall der T_2^* -Relaxation. Geringe Änderungen der T_2^* -Relaxation, die unabhängig von Veränderungen experimenteller Parameter, wie beispielsweise der Temperatur oder der Detektionsfeldstärke auftreten, können so nicht mehr aufgelöst werden. Bessere Homogenitäten über ein Probenvolumen können durch Verwendung von beispielsweise Helmholtz- oder Braunbekspulen [13] erreicht werden. Eine Helmholtzspule besteht aus zwei parallel angeordneten Ringspulen gleicher Windungsanzahl, die gleichsinnig von einem elektrischen Strom durchflossen werden. Dabei ist der Abstand zwischen den beiden Spulen gleich ihrem Radius r_H . Diese Anordnung erreicht im geometrischen Mittelpunkt eine relative Feldänderung $\frac{\Delta B}{B}$ von $\leq 10^{-4}$ für $\pm 10\%$ des Helmholtzradius r_H entlang der Feldachse. Für Volumina $< 10\%$ vom r_H ist das Feld homogener. Eine weitere Steigerung der Homogenität ist durch den Aufbau einer Braunbek-Geometrie möglich. Diese besteht aus zwei Spulenpaaren, die axial ineinander positioniert werden. Bei Einhaltung der geometrischen Abhängigkeiten wie sie von W. Braunbek [13] beschrieben wurden, sollen relative Homogenitäten $\frac{\Delta B}{B}$ von $1,5 \cdot 10^{-8}$ für $\pm 10\%$ des Radius des äußeren Spulenpaares möglich sein. In experimentellen Aufbauten von Braunbek-Geometrien wurden Homogenitäten bis etwa $\frac{\Delta B}{B}$ von $1 \cdot 10^{-6}$ erreicht [54].

Für die Planung von Spulengeometrien sowie für die Abschätzung ihrer räumlichen Verteilung der magnetischen Flussdichten wurde ein Programm entwickelt, das vektoriell die magnetische Flussdichte für eine zuvor definierte Ortsmatrix einer beliebigen Anzahl Spulen berechnet. Kern des Programms ist die Gleichung 3.5 nach Biot-Savart [6] für die Berechnung der magnetischen Flussdichte an einem Ort $B(\vec{r})$ eines Leiterabschnittes für jeden Ort \vec{r}' .

$$\vec{B}(\vec{r}) = + \frac{\mu_0}{4\pi} I \int \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{(\vec{r} - \vec{r}')^3} \times d\vec{r}' \quad (3.5)$$

Jede Spule wird durch die Variablen: Windungszahl, Layer, Innendurchmesser der Spule, Drahtdurchmesser und Stromstärke definiert. Zudem kann die Richtung der Feldachse (x, y, z) sowie die Lage im Raum als Abstand (dx, dy, dz) zum Koordinatenursprung definiert werden. Ist die Summe der Magnetfelder mehrerer Spulen im Raum wie beispielsweise bei einer Helmholtzspule von Interesse, werden die errechneten Feldwerte summiert in einer zusätzlichen Matrix ausgegeben.

Grundsätzlich ist die Verwendung von Spulen in unmittelbarer Nähe zu SQUID-Sensoren

kritisch. Spulen werden aus einer Anzahl von Windungen bestehend aus Kupferdraht hergestellt und stellen somit eine größere Masse von elektrisch gut leitendem Material dar. Im Falle der in dieser Arbeit verwendeten Polarisierungsspulen (siehe folgenden Abschnitt 3.4.2) befindet sich der Kupferdraht zum Teil in unmittelbarer Nähe zum SQUID. Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung treten im Leiter thermisch induzierte Bewegungen der Ladungsträger auf, was als effektiver Rauschstrom I_R am elektrischen Widerstand des leitenden Materials beschrieben werden kann [52]:

$$I_R = \sqrt{\frac{4 k \vartheta \Delta f}{R}} \quad (3.6)$$

Hierbei ist Δf die Frequenzbandbreite des Messsystems. Dieser Rauschstrom bewirkt ein magnetisches Flussdichterauschen in den SQUID-Sensoren, erhöht das Gesamttrauschen und verschlechtert damit die untere Messgrenze des Systems.

Ein weiterer Aspekt ist die Antennenwirkung einer Spule für elektromagnetische Wechselfelder, die sie in Abhängigkeit der Spulenkonstanten in das SQUID einkoppelt. Der Betrieb einer Kombination aus SQUID und Spule setzt somit eine adäquate elektromagnetische Abschirmung voraus. Im direkten Zusammenhang mit dem Übertragungsverhalten einer Spule stehen die Rauscheigenschaften der für die Erzeugung der Magnetfelder verwendeten Stromquellen. Das Rauschniveau der Stromquelle wirkt direkt auf die Spule und koppelt mit der Spulenkonstanten verstärkt als magnetische Flussdichte in das SQUID ein.

Stromquellen, die für die Verwendung in einem SQUID-Messsystem vorgesehen sind, müssen aus diesem Grund hinsichtlich ihres Rauschniveaus an die verwendeten Sensoren angepasst werden, um die untere Messgrenze und damit die maximale Empfindlichkeit nicht zu verringern. Mit Bezug zur DC-Methode ist weiterhin ein möglichst schnelles Abschalten der Vorpolarisation zur direkten Messung eines abklingenden Präzessionssignales wichtig. Im Falle der verwendeten Stromquellen für die Vorpolarisation wie auch für die Erzeugung des Detektionsfeldes konnten keine kommerziellen Stromquellen gefunden werden, die speziell den Ansprüchen hinsichtlich des Rauschens bei den benötigten Stromstärken für die Anwendung im Niedrigfeld gerecht werden. Aus diesem Grund wurden die Stromquellen für die Anwendung in der Niedrigfeld-Magnetresonanz in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt entwickelt und aufgebaut. Diese Arbeiten wurden von Herrn Dipl. Ing. H.-J. Scheer durchgeführt.

3.4.2 Vorpolarisation

Die Magnetisierung eines Probenvolumens ist direkt proportional zur magnetischen Flussdichte der Vorpolarisation (Gleichung 2.7). Je größer die erreichbare Magnetisierung, desto

höher das später zu erwartende Signal-zu-Rausch Verhältnis. Aufgrund des Aufbaus im magnetischen Abschirmraum und der unmittelbaren Nähe der SQUID-Sensoren ist der Aufbau der Spulen sowie der Stromquellen jedoch einigen Randbedingungen unterworfen.

Tripelspule TSP

Ein erster Aufbau zur Vorpolarisation eines Probenvolumens besteht aus einer Anordnung von drei in Reihe geschalteten Zylinderspulen (N1, N2, N3), deren Spulenachsen parallel zueinander stehen. Die mittlere Spule (N2) hat 102 Windungen Kupfer-Lackdraht bei einem Durchmesser von $\varnothing = 28$ mm, so dass ein Standardgefäß 3.2.3 im Innern dieser Spule positioniert werden kann. Die zwei weiteren Spulen haben die doppelte Anzahl von Windungen bei halbem Durchmesser und gleicher Länge von $l = 30$ mm wie die mittlere Spule. Sie sind ihr zu beiden Seiten gestellt und erzeugen ein Magnetfeld mit entgegengesetzter

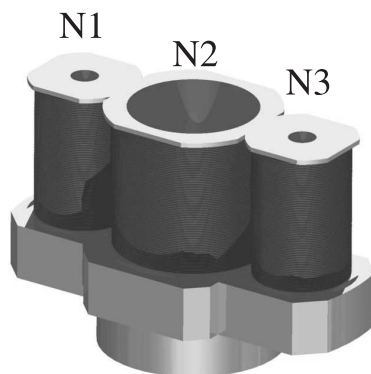


Abbildung 3.7: Zeichnung der fernfeldkompensierten Polarisationspule (TSP).

Feldrichtung. Das Ziel dieser Konstruktion bestand in der Absicht, eine starke magnetische Flussdichte für die Vorpolarisation des Probenvolumens zu erzeugen und dabei die Wirkung des Magnetfeldes an den Wänden der magnetischen Abschirmung möglichst gering zu halten. Die Halbierung des Durchmessers für die Kompensationsspulen bewirkt für ein Fernfeld in 1,4 m Distanz eine Abschwächung von etwa 60%. Die Verwendung von zwei Spulen kompensiert so etwa 80% des Magnetfeldes an der Kammerwand. Durch die Erhöhung der Windungszahl werden die verbleibenden 20% kompensiert, so dass an den Kammerwänden bzw. der Decke/Boden senkrecht zur Flächennormalen maximal 4,5 nT auftreten.

Die Richtung des polarisierenden Magnetfeldes B_{pol} erfolgt bei dieser Spule in Richtung der feldempfindlichen Fläche der SQUIDs. Die technischen Daten der TSP sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Polarisationsspule TSP	
Windungsanzahl Spule N1	204
Windungsanzahl Spule N2	102
Windungsanzahl Spule N3	204
Innendurchmesser \varnothing_i Spule N2	28,0 mm
Länge l	30,0 mm
elektrischer Widerstand R (inkl. Zuleitung)	3,9 Ω
Induktivität L	1,0 mH
Spulenkonstante B/I	3,2 mT/A

Tabelle 3.2: Technische Daten der fernfeldkompensierten Polarisationsspule (TSP).

Helmholtz-Polarisationsspule HSP

Die Helmholtz-Geometrie zeichnet sich im Besonderen durch ihren homogenen Feldbereich im Zentrum der Spulenkonstruktion aus. Für die Verwendung zur Erzeugung des Polarisationsfeldes ermöglicht diese Geometrie zudem die thermische Entkoppelung der Probe von der Spule, wie später im Ergebnisteil näher ausgeführt wird.

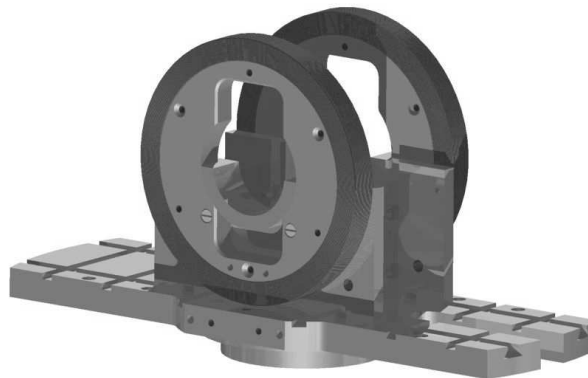


Abbildung 3.8: Zeichnung der Helmholtz-Polarisationsspule (HSP).

Das polarisierende Magnetfeld der Helmholtz-Polarisationsspule (HSP) wird orthogonal zur feldempfindlichen Fläche der SQUIDs erzeugt. Damit ist der in die Sensoren einkoppelnde magnetische Fluss während der Vorpolarisation um etwa den Faktor 120 gegenüber der TSP-Spule verringert, so dass größere Polarisationsfeldstärken verwendet werden können ohne die SQUIDs zu beeinträchtigen. Die technischen Daten der Helmholtz-Polarisationsspule sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Polarisationsspule HSP	
Windungsanzahl Spule N1	288
Windungsanzahl Spule N2	288
Außendurchmesser \varnothing_a	178,0 mm
Innendurchmesser \varnothing_i	150,0 mm
Abstand außen d_a	123,5 mm
Abstand innen d_i	86,5 mm
elektrischer Widerstand R (inkl. Zuleitung)	8,0 Ω
Induktivität L	40,0 mH
Spulenkonstante B/I	2,4 mT/A

Tabelle 3.3: Technische Daten der Helmholtz-Polarisationsspule (HSP).

Bedingt durch die größere Fläche der HSP-Spule sowie der fehlenden Fernfeldkompensation, beträgt das maximal auftretende Magnetfeld an der Wand der magnetischen Abschirmung bis zu $1,2 \mu\text{T}$ in Richtung des polarisierenden Feldes. Orthogonal zur erzeugten Feldrichtung betragen die magnetischen Flussdichten die jeweils senkrecht zur Flächennormalen der Kammerwand auftreten $< 100 \text{ pT}$.

Polarisationsstromquelle

Die Stromquelle für die Vorpolarisation erzeugt bei einer definierten Stromstärke in einer Spule eine der Spulenkonstanten entsprechende magnetische Flussdichte B . Je nach den Abmaßen der Spule sowie der Anzahl der Windungen steigt der elektrische Widerstand sowie die Induktivität an. Eine Besonderheit der Spulen für die Polarisation ist die Notwendigkeit, das Polarisationsfeld nach erfolgter Polarisation möglichst schnell wieder abzuschalten, um zu einem möglichst frühen Zeitpunkt das exponentiell abklingende Präzessionssignal messen zu können. Das erwartete Messsignal des um das Detektionsfeld präzedierenden magnetischen Momentes entspricht im Zeitbereich einer Cosinusschwingung mit exponentieller Dämpfung (siehe Gleichungen 2.11 bzw. 2.12). Gerade diese exponentielle Dämpfung bedeutet einen großen Verlust an Signalamplitude je später mit der Messung nach der Polarisation begonnen werden kann. Damit die Messung mit den SQUIDs erfolgen kann, sollte die Energie der Polarisationsspule möglichst vollständig abgebaut sein, damit die Regelelektronik auf das Messsignal einschwingen kann. Die Abklingfunktion einer Spule verläuft exponentiell mit einer Zeitkonstanten die direkt proportional zur Induktivität L ist:

$$i(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.7)$$

mit

$$\tau = \frac{L}{R} \quad (3.8)$$

Um langen Abklingzeiten entgegen zu wirken und entsprechend kurze Verzögerungszeiten zwischen dem Abschalten der Vorpolarisation und dem Start der Messung durch die SQUID-Sensoren zu erreichen, kann man zusätzlich zu einer Freilaufdiode D einen Widerstand R_r vorsehen, der zum Zeitpunkt des Abschaltens des Spulenstromes, mit Hilfe eines Halbleiterschalters, in Reihe geschaltet zur Polarisationspule wirkt (siehe Abbildung 3.9). Dadurch erfolgt der Abbau der in der Spule gespeicherten Energie zusätzlich am

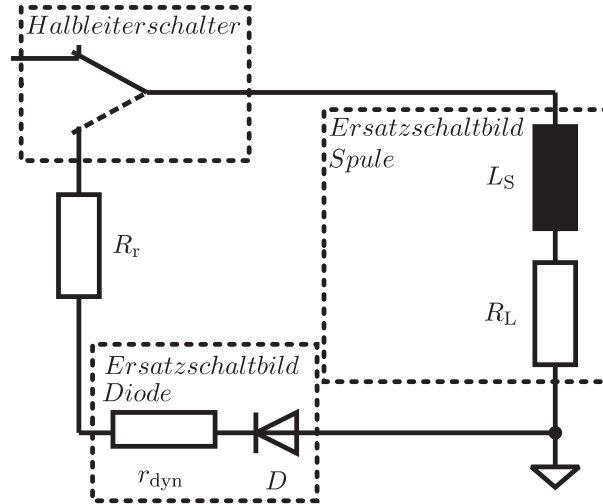


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der verwendeten Beschaltung für die Optimierung der Verzögerungszeit.

Widerstand R_r , was einer Verringerung der Zeitkonstanten τ entspricht. Abbildung 3.10 zeigt exemplarisch das zeitliche Abklingen des Spulenstromes berechnet für einen Widerstand der Polarisationspule HSP von $8\,\Omega$ und für einen zusätzlichen in Reihe wirkenden Widerstand von $470\,\Omega$. Der dynamische Widerstand r_{dyn} der Diode, der bei Unterschreiten der Schwellenspannung drastisch ansteigt, bewirkt eine zusätzliche Verringerung der Zeitkonstanten.

Die Dimensionierung dieses Widerstandes ist abhängig von der Höhe des Spulenstromes I_0 zu Beginn der Abschaltung sowie der maximal zulässigen Durchbruchspannung Drain-Source $U_{\text{DS}} = 600\,\text{V}$ des verwendeten Halbleiterschalters.

$$R_r = \frac{U_{\text{DS}}}{I_0}, \quad (3.9)$$

mit

$$\tau = \frac{L}{R_L + R_r + r_{\text{dyn}}} \quad (3.10)$$

Für einen Spulenstrom in Höhe von $I_0 = 1,3\,\text{A}$ errechnet sich ein Widerstand $R_r = 470\,\Omega$. Zusammen mit der Induktivität der Polarisationspule (HSP) von $L_S = 40\,\text{mH}$ ergibt das eine Zeitkonstante τ von $84\,\mu\text{s}$. Nach fünf $\tau = 420\,\mu\text{s}$ wäre der Strom durch die Spule weitestgehend abgebaut. Die zusätzliche Wirkung des dynamischen Widerstandes r_{dyn} ist

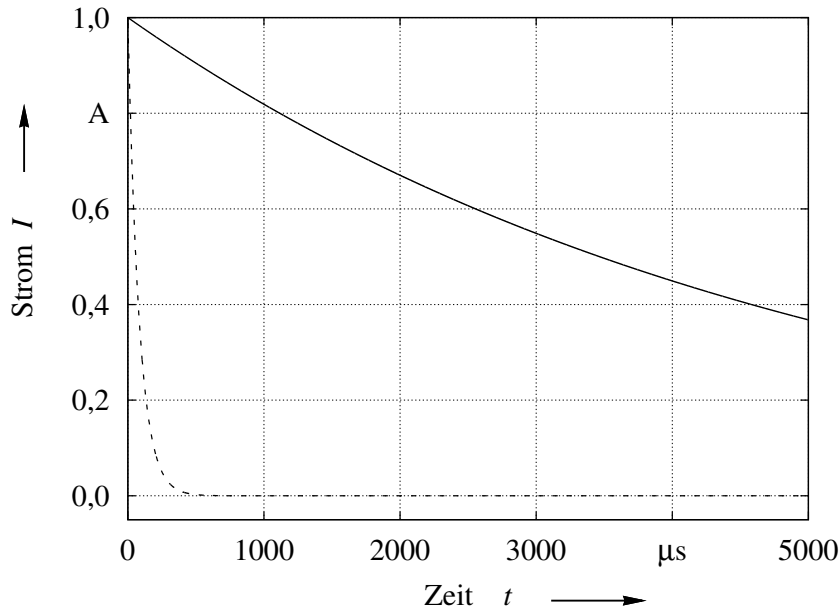


Abbildung 3.10: Simulationsrechnung der Stromstärke in der Polarisationspule (HSP) ($R_L = 8 \Omega$) ohne (—) zusätzlichen Widerstand und mit (- - -) einem zusätzlichen Reihewiderstand ($R_r = 470 \Omega$) sowie dem dynamischen Widerstand der Diode r_{dyn} nach dem Abschalten der Vorpolarisation.

mit Hilfe des Schaltungssimulationsprogramms TINA berechnet worden und bewirkt einen auf $120 \mu\text{s}$ beschleunigten Abbau des Stromes. Demgegenüber stehen die benötigten 25 ms zum Abbau des Spulenstromes ohne zusätzliche Beschaltung.

Der verwendete Halbleiterschalter hat sehr geringe Sperrströme $< 1 \text{ nA}$ und damit wirkt nach erfolgter Vorpolarisation nur ein geringes Stromrauschen auf die Polarisationspulen. Das geringe Stromrauschen ist gerade an dieser Stelle von besonderer Bedeutung, weil die Spulenkonstante für die Polarisationspule hoch ist und sich das Stromrauschen direkt mit der Spulenkonstanten als magnetisches Flussdichterauschen auf die SQUIDs auswirkt.

Über eine serielle Schnittstelle werden die Einstellungen der Stromwerte für die Magnetfeldspulen an Digital-zu-Analog Wandler (DAC) übertragen. Die vor einer Messung eingestellten Werte werden mit Hilfe des Halbleiterschalters an- bzw. wieder abgeschaltet. Die zeitliche Steuerung dafür erfolgt über die Steuerleitungen des Halbleiterschalters mittels TTL-Pegel.

3.4.3 Detektionsfeld

Im Falle des Detektionsfeldes ist die Homogenität das wichtigste Kriterium. Jede Inhomogenität des Detektionsfeldes über das Probenvolumen führt zu einer Reduktion der T_2^* -

Relaxationszeitkonstanten. Weitgehend homogene Magnetfelder lassen sich beispielsweise durch den Aufbau von Spulen mit Helmholtz oder Braunbek-Geometrie erreichen. Da der gesamte Aufbau im magnetisch abgeschirmten Raum BMSR-2 erfolgen soll und dieser von mehreren Gruppen für unterschiedliche Anwendungen verwendet wird, besteht die Notwendigkeit, die gewählte Konstruktion zügig auf- und wieder abbauen zu können. Um mit dieser Maßgabe eine reproduzierbare Spulengeometrie zu gewährleisten, sollte der Aufbau fertig montiert in das BMSR-2 getragen werden können. Damit ist die Breite des Zugangs von 80 cm zum BMSR-2 der begrenzende Faktor für die maximale Größe der Detektionsfeldspule. Da gleichzeitig für die Magnetresonanz die Forderung nach einem möglichst homogenen Magnetfeld über das Probenvolumen besteht und zudem eine Polarisationspule im Zentrum des Detektionsfeldes für die Messungen benötigt wird, wurde der Aufbau mit einer Helmholtzgeometrie realisiert. Diese hat den Vorteil der bestmöglichen Homogenität bei Verwendung von nur einem Spulenpaar [13] und bietet trotz der Beschränkung auf $r_H < 80$ cm ausreichend Platz für die Positionierung der Polarisationspule in ihrem Zentrum. Demgegenüber benötigt die Braunbek-Geometrie ein weiteres Spulenpaar, das den freien Raum im Zentrum der Geometrie einschränkt. Zudem bedingt die damit verbundene Erhöhung der Leitungslänge den Anstieg des Gesamtwiderstandes sowie der Gesamtinduktivität. Dies hätte einen erhöhten entwicklungstechnischen Aufwand für die benötigten Stromquellen zur Folge.

Auch im Falle der Detektionsfeldspulen ist der Übertragungsfaktor von Bedeutung. Der Übertragungsfaktor sollte an das Rauschen der verwendeten Stromquelle angepasst werden, da dieses während der Messung des Präzessionssignales direkt als Feldrauschen auf die SQUIDS übertragen wird.

Helmholtz-Detektionsfeldspule HSD

Die Abmaße der verwendeten Detektionsfeldspule bilden mit einem Helmholtzradius von $r_H = 350$ mm einen Kompromiss aus den in Abschnitt 3.4.3 gestellten Anforderungen. Sie besteht aus einer Holzkonstruktion auf der je Spulenseite 78 Windungen gewickelt sind. Die Spulenkonstante ist von Herrn Dipl. Ing. (FH) R. Ketzler der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig mit $199,994 (1 \pm 0,026) \mu\text{T/A}$ bestimmt worden. Die Parameter der für die Experimente in dieser Arbeit genutzten Spule für das Detektionsfeld sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Detektionsstromquelle

Konzeptionell sollen die zu verwendenden Stromquellen so geringen Einfluss wie möglich auf das magnetische Messsystem haben. Das bedeutet im Wesentlichen, dass die untere



Abbildung 3.11: Detektionsfeldspule mit Helmholtz-Geometrie (HSD).

Detektionsfeldspule Helmholtz HSD	
Windungsanzahl Spule N1	78
Windungsanzahl Spule N2	78
Helmholtzradius r_H	350,0 mm
elektrischer Widerstand R_L (inkl. Zuleitung)	7,8 Ω
Induktivität L_S	25,2 mH
Spulenkonstante B/I	0,2 mT/A

Tabelle 3.4: Technische Daten der Detektionsfeldspule mit Helmholtz-Geometrie (HSD).

Rauschgrenze des Systems bei Betrieb der Detektionsfeldspule möglichst wenig verändert wird, um die maximale Empfindlichkeit des Systems zu erhalten. Das ist von besonderer Bedeutung, da das Detektionsfeld während der gesamten Messzeit angeschaltet ist. Weiterhin sollte sie eine hohe zeitliche Stabilität des Ausgangsstromes haben, um entsprechend zeitlich stabile Magnetfelder über die Dauer einer Messung zu erzeugen. Abbildung 3.12 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Stromquelle wie sie für diese Arbeit realisiert wurde. Sie besteht aus einer Referenzspannungsquelle mit einer Ausgangsspannung von 2,5 V und einer thermischen Stabilität von maximal 3 ppm/°C. Das Rauschniveau bei einer Frequenz von einem Kilohertz ist mit $100 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ spezifiziert, der niederfrequenter Anteil zwischen 0,1 Hz und 10 Hz mit $4 \mu\text{V}_{\text{pp}}$. Die Referenzspannungsquelle liefert die Bezugsspannung für die weiteren Schaltungselemente der Stromquelle. Der anschließende 12 Bit Digital-zu-Analog-Converter (DAC) ermöglicht die Einstellung von Spannungswerten zwischen 0 V und 2,5 V in einer Abstufung von $610 \mu\text{V}/\text{bit}$. Der Rauschbeitrag des DACs entspricht dem Betrag des Spannungsrauschens seines elektrischen Innenwiderstandes und ist gegen-

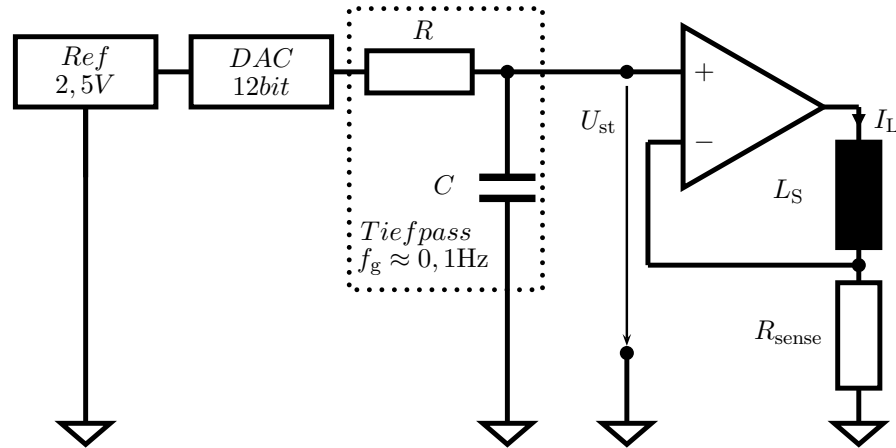


Abbildung 3.12: Prinzipdarstellung der rauscharmen Stromquelle zur Erzeugung des Detektionsfeldes.

über dem der Referenzspannungsquelle vernachlässigbar. Eine nachgeschaltete Tiefpass-Filterung mit einer Grenzfrequenz von 0,1 Hz reduziert alle höherfrequenten Anteile des Spannungsrauschens die durch die Referenzspannungsquelle und den DAC anfallen, so dass das Rauschen der Stromquelle im Wesentlichen von der nachgeschalteten Verstärkerstufe und ihrer Beschaltung bestimmt wird. Diese nachgeschaltete Verstärkerstufe generiert in der gezeigten Beschaltung einen Spulenstrom $I_L = U_{st}/R_{sense}$, der von der Steuerspannung U_{st} und dem Messwiderstand R_{sense} bestimmt wird. Die Eigen-Rauschspannung des Verstärkers wirkt dabei wie die Steuerspannung, d.h. je größer der R_{sens} gewählt wird, desto geringer ist der Rauschbeitrag des Spulenstromes. Dem entgegen steht die mit der Eigenerwärmung des Widerstandes verbundene Temperaturdrift des Stromes. Die Verlustleistung $I^2 \cdot R_{sense}$ und die damit verbundene Temperaturerhöhung steigt proportional zur Höhe des Sensorwiderstandes. Das stört besonders nach einer Änderung des Ausgangsstromes, wenn das Detektionsfeld variiert wurde, in Form eines driftenden Detektionsfeldes. Diese Drift hält so lange an, bis sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Um diesen beiden Anforderungen Rechnung zu tragen, wurde der Sensorwiderstand $R_{sens} = 2,5 \Omega$ mit einer Temperaturstabilität von 5 ppm/°C gewählt. Damit ist das Stromrauschen in der Größenordnung von $2 \text{ nA}/\sqrt{\text{Hz}}$ bei einem maximal möglichen Strom von 750 mA. Für die Drift konnte eine relative, zeitliche Stabilität von $5 \cdot 10^{-5}$ für einen Zeitraum von 130 Minuten realisiert werden.

Die geringe zeitliche Drift ist besonders im Hinblick auf Messungen zu berücksichtigen, bei denen eine große Anzahl von Wiederholungen durchgeführt werden, um durch Mittelung der Messdaten das Signal zu Rausch-Verhältnis (SNR) zu verbessern. Gauß verteiltes Rauschen mittelt sich so heraus, immer wiederkehrende Signalanteile hingegen bleiben erhalten. Das Rauschen reduziert sich um den Faktor \sqrt{n} mit n als Anzahl der Wiederholungsmessungen. Die steigende Zahl der Wiederholungsmessungen verlängert jedoch die Gesamtmesszeit. Veränderungen des Detektionsfeldes, die während der Messzeit auftreten,

führen durch die Mittelung der Einzelmessungen zu einer Reduktion der Signalamplitude und zu einer Verbreiterung der Frequenzlinie im Spektrum. Bei einer maximalen Larmorfrequenz von 2,2 kHz eines Detektionsfeldes von $50\text{ }\mu\text{T}$ entspricht die zeitliche Stabilität von $5\cdot 10^{-5}$ einer Frequenzdrift von 110 mHz. Diese Größenordnung ist für Protonenmessungen bei Hochauflösung nicht vernachlässigbar (siehe Kapitel 4.5).

Die Einstellungen der Stromwerte für die Magnetfeldspulen werden auch hier über eine serielle Schnittstelle an Digital-zu-Analog Wandler (DAC) übertragen. Jede Stromquelle wird von zwei DAC-Ausgängen angesteuert zwischen denen mit einem Schaltsignal mit TTL-Pegel gewechselt werden kann. Diese Funktionalität ist vorgesehen, um zwischen der positiven und der negativen Polarität des Detektionsfeldes wechseln zu können und so, in einer Abwandlung zur Echomessung des Hochfeldes, die T_2 -Zeitkonstante direkt messen zu können.

3.5 Messdatenerfassung und Steuerung

3.5.1 Gerätetechnik der Datenerfassung und zeitlichen Steuerung

Für die Aufzeichnung der Messdaten wurde eine an die Eigenschaften des magnetischen Messsystems und den Anforderungen für Messungen im Niedrigfeldbereich angepasste Datenerfassung benötigt. So liefert die Regelelektronik des magnetischen Messsystems als Ausgangssignal Spannungen in einem Bereich von $U_B = \pm 10\text{ V}$, die proportional zu den magnetischen Flussdichteänderungen in den SQUID-Sensoren sind. Um den gesamten Aussteuerungsbereich der Regelelektronik nutzen zu können, sollte eine Datenerfassung gewählt werden, die diesen Eingangsspannungsbereich aufweist.

Der Magnetfeldbereich, in dem gemessen werden kann, beginnt im Restfeld des BMSR-2 bei $\geq 1\text{ nT}$ und endet bei dem zuvor definierten Detektionsfeldbereich von maximal $50\text{ }\mu\text{T}$. Für Protonen entspricht das einem Frequenzbereich von $\nu_L \approx 40\text{ mHz}$ bis etwa 2,2 kHz. Damit beträgt die Mindestabtastrate eines benötigten Analog-zu-Digital-Konverters (ADC) nach dem Nyquist-Theorem [41] 4,4 kHz, ein Frequenzbereich, der von Datenerfassungen aus dem Audiobereich abgedeckt wird.

Das Eigenrauschen der Datenerfassungskarte sollte kleiner sein als das Rauschen des Ausgangssignals des magnetischen Messsystems, das sich aus dem SQUID-Rauschen und dem Vorverstärkerrauschen zusammensetzt. Dabei ist ein Rauschpegel von 1/3 des Rauschens des Ausgangssignals für das Eigenrauschen der Datenerfassung ausreichend, so dass deren Anteil zum Gesamtrauschen weniger als 5% beiträgt. Voraussetzung dafür ist, dass das Rauschen des magnetischen Messsystems und der Datenerfassung unkorreliert sind [38].

Im Weiteren wurde eine zeitliche Steuerung zur Umsetzung der DC-Methode benötigt sowie eine Möglichkeit die benötigten Detektionsfeldstärken einzustellen. Zur zeitlichen Steuerung der Umschaltung zwischen Integrator-Reset und Messmodus der Regelelektronik wird ein 5 V TTL-Signalpegel benötigt. Eine Messsequenz der DC-Methode setzt sich aus der Phase der Vorpolarisation und einer Messphase zusammen. Die abgeschätzte, maximale Dauer für diese beiden Phasen liegt jeweils im Bereich von etwa 15 Sekunden (siehe Abschnitt 3.3). Nach dem Abschalten der Vorpolarisation ist in der dafür verwendeten Spule Energie gespeichert, die vor Beginn der Messphase abgebaut sein sollte, da sonst zu große Transienten des Spulenfeldes das Einschwingen der Regelelektronik verhindern. Aus diesem Grund soll zwischen dem Abschalten der Vorpolarisation und dem Start der Messphase eine einstellbare Verzögerungszeit im Bereich unter einer Millisekunde geschaltet werden.

Für die Realisierung dieser Anforderungen wurde die Messdatenerfassung und Steuerung mit einem PXI-Standard aufgebaut. Der PXI-Standard beschreibt eine Erweiterung eines PCI-Busses eines Rechners auf ein externes Gerätegehäuse. In diesem können in einer Reihe von Einschubplätzen Elektronikarten die dem PXI-Standard entsprechen verwendet werden. Der PXI-Standard ist ein firmenübergreifender Standard, der den Einsatz von Elektronikarten verschiedener Hersteller ermöglicht. Damit verbunden ist eine größtmögliche Flexibilität hinsichtlich der weiteren benötigten Elektronik, zudem kann die festgelegte Anzahl von Steckplätzen innerhalb eines PCs überschritten werden. Alle Bestandteile der Datenerfassung und der Steuerung des Systems wurden mit Einschubkarten des Herstellers National Instruments (NI), im Wesentlichen aus Gründen der Kompatibilität realisiert. Ein weiterer Vorteil lag in der Verfügbarkeit der benötigten Treiber für diese Einschubkarten, um sie unter LabVIEW, einer Entwicklungsumgebung ebenfalls aus dem Hause NI, anzusteuern und damit die Steuerung des gesamten Messplatzes zu realisieren.

In dieser Arbeit ist ein PXI-Gerätegehäuse mit sechs Einschubplätzen verwendet worden. Ein Einschubplatz ist mit einer Schnittstellenkarte MXI-4 bestückt. Über sie erfolgt mit Lichtleitern die Kommunikation zwischen dem Steuerrechner und den weiteren Einschubkarten des Gerätegehäuses. Damit wird verhindert, dass sich störende Frequenzen auf der Netzleitung, in Computern üblicherweise von den verwendeten Schaltnetzteilen ausgehend, auf das SQUID Messsystem auswirken.

Ein weiterer Steckplatz wird von einer NI-PXI 4462 4 Kanal 24-bit Datenerfassungskarte aus dem Audiobereich eingenommen. Mit dieser Datenerfassungskarte werden alle vier Kanäle für einen Frequenzbereich von DC bis 204 kHz simultan mit je einem Delta-Sigma-Wandler abgetastet. Entscheidend für die Auswahl dieser Datenerfassungskarte war das geringe Eigenrauschen, das vom Hersteller mit $8 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ für den Eingangsspannungsbereich von $\pm 0,316 \text{ V}$ (Gain 30 dB) spezifiziert wird. Bezogen auf den geforderten Eingangsspannungsbereich von $\pm 10 \text{ V}$ (Gain 0 dB), der mit dieser Karte möglich ist, lässt sich ein um

den Faktor 30 höherer Rauschpegel von $240 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ berechnen. Das magnetische Messsystem hat ein Rauschenpegel von $1,1 \text{ } \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ an seinem Ausgang und dominiert damit das Gesamtrauschen, so dass der Anteil von der Datenerfassung vernachlässigbar ist.

Nominal ist eine Auflösung der Datenerfassungskarte von 24-bit angegebenen. Diese werden jedoch aufgrund ihres Eigenrauschens und nichtlinearen Verzerrungen nicht erreicht, so dass die Auflösung der eines idealen, rauschfreien Analog-zu-Digital Wandlers (sukzessiver Approximation) von maximal 18-bit entspricht. Der Hersteller spezifiziert die maximalen Verzerrungen des Ausgangssignales (Total Harmonic Distortion) gegenüber dem Eingang inklusive des Rauschens mit $\text{THD+N} = -107 \text{ dB}$ für den Eingangsspannungsbereich $\pm 10 \text{ V}$ und einen Frequenzbereich von 20 Hz bis 20 kHz.

Einen weiteren Einschubplatz nimmt eine digitale Input/Output Karte NI-PXI 6533 (DIO) ein. Bestehend aus vier Ports von je 8 Ein-, bzw. Ausgängen (I/O) werden mit ihr die serielle Ansteuerung der Digital-zu-Analog-Konverter (DAC) für die Einstellung von Stromwerten vorgenommen. Weiterhin wird von dieser Karte aus die zeitliche Steuerung wie es im Abschnitt 3.16 beschrieben ist generiert. Sie verwendet intern eine Zeitauflösung (Sample Clock 20 MHz) von 50 ns, womit die zeitliche Genauigkeit der Triggerpunkte für Wiederholungen einer Messsequenz im Bereich von kleiner einer μs liegt.

Durch die Verwendung der Elektronik eines Herstellers, konnten alle verwendeten Karten unter LabVIEW, einer grafischen Programmierungsumgebung der Fa. National Instruments, angesteuert werden. Diese Programmierungsumgebung wurde weiterhin für ein Programm verwendet, mit dem das gesamte Messsystem von einem Rechner aus gesteuert werden kann.

3.5.2 Datenerfassungs- und Steuerungsprogramm

Die Realisierung der Steuersoftware ist im Verlauf der Arbeit an die Erfordernisse der Experimente angepasst worden. Das ist ein weiterer Grund für die Verwendung der graphischen Programmierungsumgebung von LabVIEW. Über dieses Programm, das eine graphische Oberfläche für die Bedienung des Systems bereit stellt, können die aufgenommenen Daten als Rohdaten in verschiedenen Gradiometerkonfigurationen visualisiert werden. Die Speicherung der Messdaten erfolgt für die vier Kanäle in einer Datei, wobei Wiederholungsmessungen an diese Datei angehängt werden. In einer gleichnamigen Datei mit der Endung `.hdr`, dem so genannten Header, werden alle wichtigen Parameter zur jeweiligen Messung gespeichert. Der Header beinhaltet auch Anmerkungen zur Messung, die in einem Textfenster verfasst werden können. Abbildung 3.13 zeigt die Bedienoberfläche des für die Messungen verwendeten Datenerfassungsprogramms. Über diese Oberfläche können grundlegende Einstellungen wie die Abtastfrequenz oder der Eingangsspannungsbereich der Datenerfassungskarte vorgenommen werden. Ebenso können die Stromstärken sowie die Dauer für die

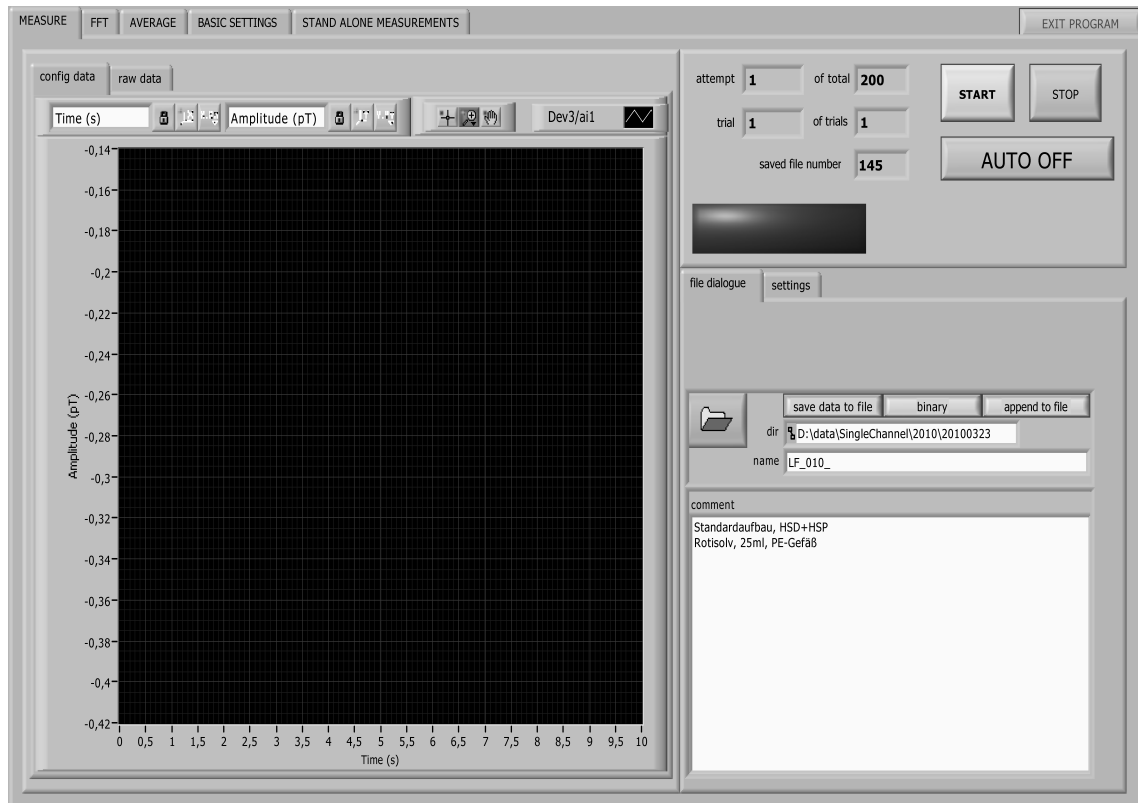


Abbildung 3.13: Screenshot der Bedienoberfläche des LabVIEW-Programms zur Steuerung des Messplatzes.

diese geschaltet werden soll je nach Experiment vorgegeben werden. Zur Durchführung von Wiederholungsmessungen kann die Anzahl der gewünschten Wiederholungen vorgegeben werden, so dass das Messsystem die Messungen selbsttätig durchführt und die aufgezeichneten Daten an den bestehenden Datensatz anhängt.

Eine Messsequenz setzt sich aus der Dauer für die Vorpolarisation, einer Verzögerungszeit zwischen Abschalten der Vorpolarisation und dem Umschalten der Regelelektronik in den Messmodus sowie der Messzeit zusammen. Bei einer Vorpolarisationsdauer von beispielsweise 3 s und einer angenommenen Messzeit von 10 s sowie einer Verzögerungszeit von 800 μ s werden für die Durchführung einer Messsequenz etwa 14 Sekunden benötigt. Für eine Anzahl von 200 Wiederholungsmessungen, also einer Verbesserung des SNR um den Faktor 14, summiert sich die Messzeit auf etwa 45 Minuten für einen programmierten Parametersatz zur Einstellung des Niedrigfeld-Messplatzes.

Bei Untersuchungen der Abhängigkeit der T_2^* -Relaxationszeitkonstanten von der Detektionsfeldstärke werden solche Messungen für beispielsweise 30 verschiedene Einstellungen der Detektionsfeldstärke durchgeführt, wodurch die Gesamtmesszeit etwa 24 Stunden für eine Probe beträgt. Eine Erweiterung des Programms ermöglicht hierfür die automatisierte Messung. Dazu werden die Einstellparameter des Niedrigfeld-Messplatzes jeweils in

einem Array vorprogrammiert und diese Arrays nacheinander vom Messsystem abgearbeitet. Diese Funktionalität ermöglicht automatisierte Messungen über einen Zeitraum von bis zu 4 Tagen, begrenzt durch die Standzeit des verwendeten magnetischen Messsystems (siehe Abschnitt 3.1.3).

3.6 Beschreibung des Gesamtaufbaus

In den vorherigen Abschnitten wurden die einzelnen Komponenten beschrieben, die für ein System zur Messung der kernmagnetischen Resonanz im Niedrigfeld verwendet werden können. Im Folgenden wird die Zusammenstellung dieser Komponenten zu einem Gesamtaufbau beschrieben, der wegen der grundsätzlichen Diskrepanz zwischen hochsensitiven Magnetfeldsensoren und Spulen in ihrer unmittelbaren Nähe zusätzlicher Beachtung bedarf. Abbildung 3.14 zeigt schematisch den Gesamtaufbau, der sich auf drei funktionelle Räumlichkeiten, dem Monitorraum, der hf-Schirmung und dem BMSR-2 als magnetische Abschirmung verteilt. Im Monitorraum befindet sich die Steuerung des Messsystems. Von einem Personal Computer (PC) aus können alle benötigten Parameter des Messsystems eingestellt werden. Für den Betrieb des Gesamtaufbaus ist es wichtig, keinerlei Störgrößen von außerhalb einzukoppeln, die beispielsweise vom Schaltnetzteil des PCs verursacht werden können. Aus diesem Grund ist die Verbindung des PCs zum PXI-Gehäuse, in dem sich die Datenerfassungskarte sowie die digitale I/O-Karte befinden, optisch ausgeführt. Steuerbefehle wie auch der Messdatenstrom erfolgen über diese Verbindung. Weiterhin erfolgt an diesem PC die Visualisierung sowie die Speicherung der Messdaten. In der Vorschaltkabine, die einen Teil des hf-Schirmes bildet, ist das PXI-Gehäuse mit der Datenerfassungskarte und der digitalen I/O-Karte aufgebaut, so dass keinerlei äußere Störungen durch zum Beispiel Radiosender in das PXI-System einkoppeln können. Der Betrieb des PXI-Systems kann auf zwei Arten erfolgen. Die Verwendung der internen Batterieversorgung des PXI-Gehäuses ermöglicht den kurzzeitigen Betrieb im Bereich bis etwa 30 min. Der Standardbetrieb verwendet die Netzspannung von 230 V/50 Hz. Hierbei ist es erforderlich, Masse-schleifen zu vermeiden. Als Masseschleife werden niederohmige Verbindungen bezeichnet, die eine geschlossene Leiterschleife, ähnlich einer Induktionsspule mit einer oder mehr Windungen bildet und damit bei einem sie durchsetzenden Magnetfeld ein elektrischer Strom induziert wird. Erfolgt so etwas beispielsweise auf dem Nullleiter der Netzleitung, werden diese als störende Schwankung über die Masse in eine Messung induktiv eingekoppelt. Aus diesem Grund werden alle netzbetriebenen Verbraucher im Gesamtaufbau sternförmig mit Netzspannung versorgt. Als weitere Maßnahme zur Unterdrückung von äußeren Störsignalen erfolgt die Zuführung der Spannung in den hf-Schirm über Netzfilter.

Weiterhin sind innerhalb der hf-Schirmung die benötigten Stromquellen aufgebaut, um die Verbindungen zu den Spulen und damit die zu der Spuleninduktivität parallel eingehende

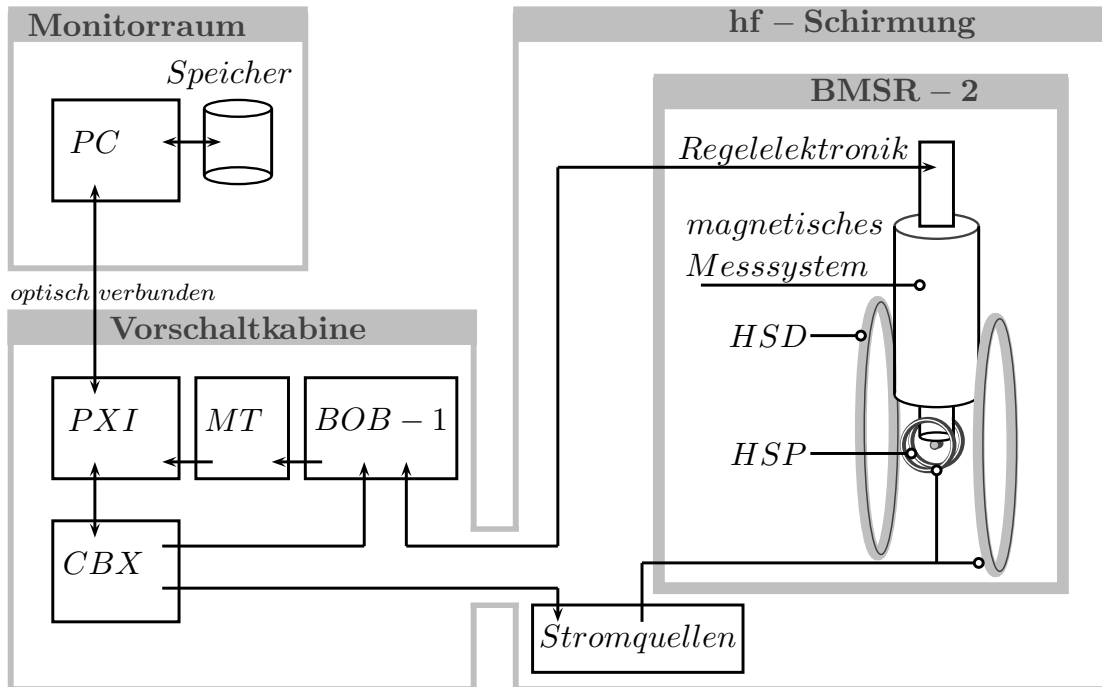


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung des gesamten Messplatzes zur Messung der kernmagnetischen Resonanz im Niedrigfeld. PC: Steuercomputer, PXI: Industriestandard-Rack mit 4-Kanal Datenerfassungskarte und digitaler I/O-Karte für die Experimentsteuerung, MT: Massentrennung, CBX: Connector Box, BOB-1: Breake-Out-Box, HSP: Helmholtzspule für die Polarisation, HSD: Helmholtzspule für das Detektionsfeld.

Kabelkapazität so gering wie möglich zu halten. Damit sollen Parallelresonanzen, die sich aus Leitungskapazität und Spuleninduktivität ergeben, im interessierenden Frequenzbereich vermieden werden. Als Zuleitung zu den Spulen werden geschirmte Leitungen verwendet bei denen jeweils zwei Leiter miteinander verdreht sind (engl.: twisted pair). Die Ansteuerung der Stromquellen über die digitale I/O-Karte des PXI-Gehäuses wird über eine Connector Box (CBX) geführt. In ihr werden die elektrischen Verbindungen durch Optokoppler aufgetrennt, wiederum zur Vermeidung von Masseschleifen über die Netz betriebenen Stromquellen.

Als Schnittstelle zur Regelelektronik der SQUID-Sensoren befindet sich in der Vorschaltkabine ein Kleingehäuse (Herstellerbezeichnung: BOB-1), über das die Messsignale der SQUIDS mittels BNC-Buchsen herausgeführt sowie die Umschaltung zwischen Integrator-Reset und Messmodus ebenfalls über BNC-Buchsen eingespeist wird. Die Verbindung zwischen diesem Kleingehäuse und der Regelelektronik erfolgt über ein geschirmtes 24-poliges Kabel.

An einer Stelle wurde die Bildung einer Masseschleife durch Auftrennen der Masse und einseitiges Abführen von Störsignalen über eine Schirmleitung vermieden. Das ist die Ver-

bindung zwischen der Ausgabestelle der Messsignale von der Regelelektronik der SQUIDs (BOB-1) und dem Eingang der Datenerfassungskarte im PXI-Gehäuse. In unmittelbarer Nähe zum PXI-Gehäuse wird die Masse der verwendeten BNC-Leitungen in einem weiteren Gehäuse (MT-Gehäuse) aufgetrennt, so dass der Schirm der Leitung nur einseitig an Masse angeschlossen ist. Zusammen mit den pseudodifferentiell geschalteten Eingängen der Datenerfassungskarte können so nur Störungen, die auf dem sehr kurzen Leiterabschnitt innerhalb der hf-Schirmung einwirken, eingekoppelt werden. Als pseudodifferentiell bezeichnet der Hersteller der Datenerfassungskarte die Verwendung eines $50\ \Omega$ Widerstandes zwischen dem Außengehäuse der BNC-Buchse im Eingang der Datenerfassung zur Masse des PXI-Gehäuses, so dass der Massebezug der Signalleitungen über die Erdung des PXI-Gehäuses erfolgt.

Die Kabelschirme sämtlicher Leitungen, die in das BMSR-2 hereinführen, werden an der Außenwand des BMSR-2 auf einen Massepunkt angeschlossen, der mit der Gesamtmasse des hf-Schirmes verbunden ist. Auch hier ist darauf zu achten, dass es nur eine gemeinsame Masse gibt. Innerhalb des BMSR-2 befindet sich der Aufbau des magnetischen Messsystems (siehe Abbildung 3.15) mit den für die Niedrigfeld-Messungen benötigten Spulen zur Generierung des Vorpolarisationsfeldes (HSP) und des Detektionsfeldes (HSD). Für das Erreichen reproduzierbarer Messergebnisse ist der gesamte Aufbau im BMSR-2 mit einem Laser-Entfernungsmesser Typ: Bosch DLE 50 mit einer spezifizierten Genauigkeit von $\pm 1,5\%$ mittig zum BMSR-2 eingemessen. Als Orientierungspunkte wurden jeweils die Abstände von definierten Punkten der Detektionsfeldspule zur Kammerwand des BMSR-2 verwendet, so dass diese für jede durchgeführte Messung im Zentrum des BMSR-2 positioniert war. Das magnetische Messsystem und die Polarisationsspulen (HSP) werden ebenfalls mittig, relativ zur Detektionsfeldspule (HSD) justiert. Die Halterung für das Probenvolumen ist so konstruiert, dass ein reproduzierbares Platzieren der Probe gewährleistet ist. Durch die Verwendung des Standardgefäßes und eines festen mechanischen Aufbaus konnte die Probe mit geringer Ortsunsicherheit positioniert werden. Die Probe wird so direkt unterhalb des Kryostaten liegend positioniert und befindet sich im Zentrum der Polarisationsspule wie auch im Zentrum der Detektionsfeldspule. Diese durchgeführte Prozedur zum Aufbau des Messsystems im BMSR-2 wird im Folgenden als Standardaufbau bezeichnet.

3.7 Experimentelle Durchführung

3.7.1 Durchführung einer Messsequenz

Zu den experimentellen Durchführungen gehören einerseits Messabläufe zur Charakterisierung des Messsystems, wie die Rauschmessungen oder Messungen der Linienbreite in

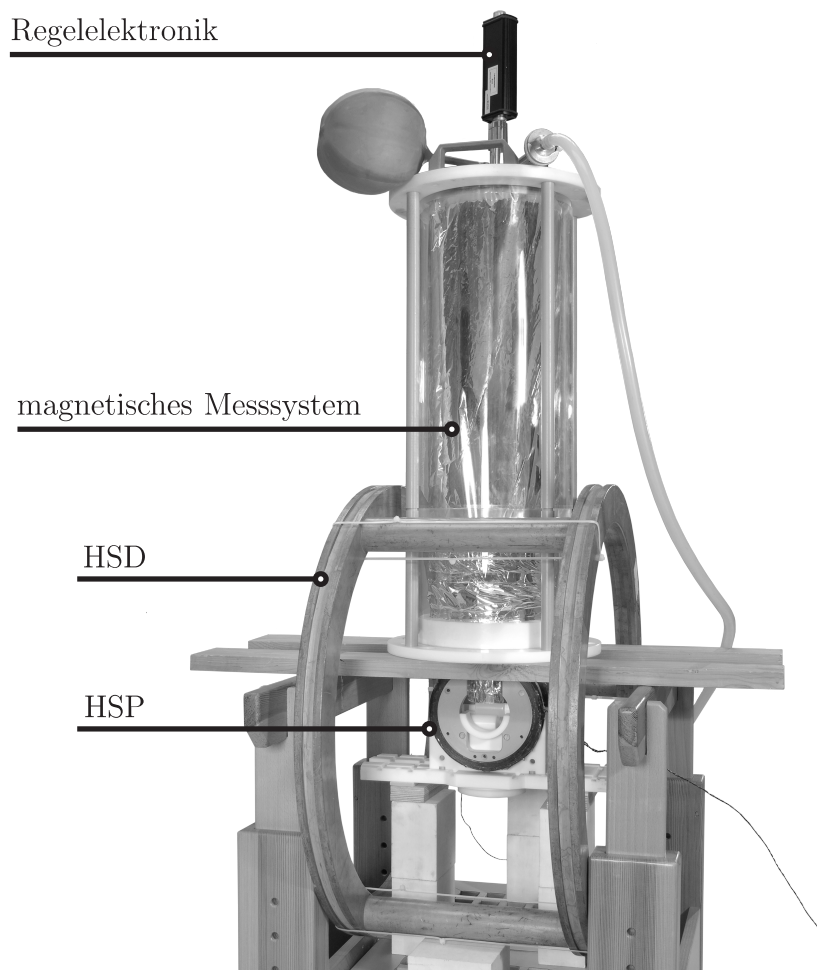


Abbildung 3.15: Fotografie des Messplatzes zur Messung der kernmagnetischen Resonanz im Niedrigfeld im BMSR-2, mit dem magnetischen Messsystem und der Anordnung der Detektionsfeldspule (HSD) sowie der Polarisationsspule (HSP).

Abhängigkeit von der Larmorfrequenz. Andererseits auch zur Charakterisierung von Probeneigenschaften, wie beispielsweise der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite einer Wasserprobe.

Für die Untersuchungen an flüssigen Proben wurde eine standardisierte Messsequenz entwickelt, so dass alle durchgeführten Messungen miteinander verglichen werden können. Als eine Messsequenz wird in dieser Arbeit das Messprozedere bezeichnet, das für die Messung des Präzessionssignales eines magnetischen Gesamtmomentes eines Probenvolumens um die Richtungsachse eines Detektionsfeldes benötigt wird (siehe Abbildung 3.16). Zu einer Messsequenz gehört zum einen das Detektionsfeld B_{det} , das während der gesamten Dauer einer Messsequenz konstant in einer Richtung zugeschaltet bleibt. Das Magnetfeld für die Polarisation B_{pol} wird zu Beginn einer Messung orthogonal zu B_{det} für die Zeit t_{pol} zugeschaltet. Während dieser Phase der Polarisation baut sich im Probenvolumen ei-

ne Magnetisierung $M(t)$ in Richtung des Polarisationsfeldes auf. Nach dem Abschalten

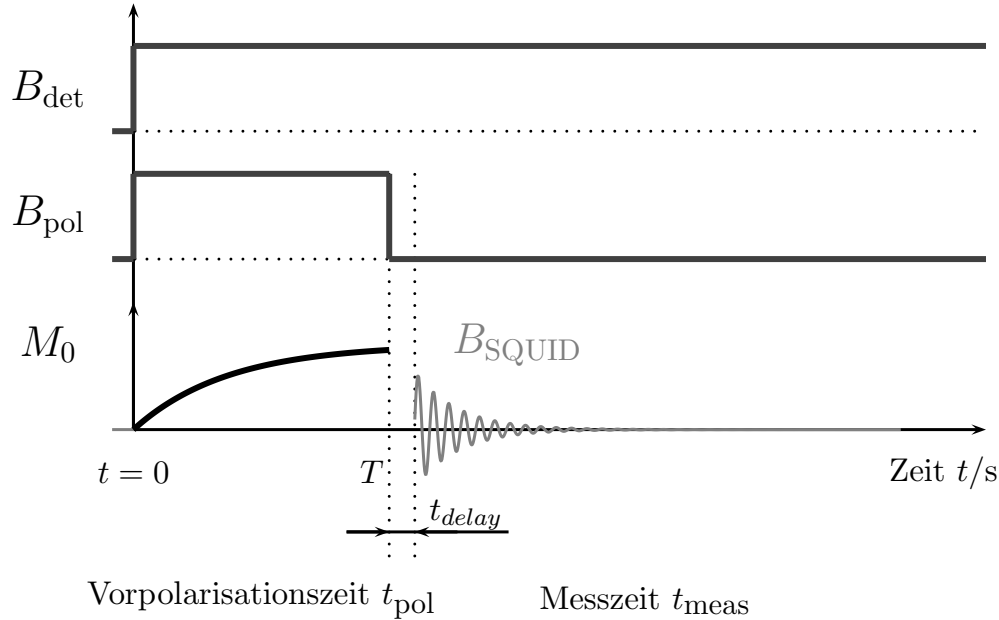


Abbildung 3.16: Zeitlicher Ablauf einer Messsequenz für Niedrigfeld-Messungen.

der Vorpolarisation und einer Verzögerungszeit t_{delay} , erfolgt die Phase der Messung des Präzessionssignales für die Zeit t_{meas} .

Die Gleichgewichtsmagnetisierung einer Probe für eine gegebene Polarisationsfeldstärke ist nach fünf T_1 -Zeitkonstanten zu 99,3% erreicht. Bei der Untersuchung einer Wasserprobe mit einer T_1 -Zeit von etwa 2,7 Sekunden würde dies einer Polarisationsdauer von über 13 Sekunden entsprechen. Der exponentielle Charakter der T_1 -Zeitkonstanten ermöglicht hier eine elegante Variante, das Verhältnis aus Polarisationsdauer und erhaltener Probenmagnetisierung zu optimieren. Bei einer Polarisationsdauer von beispielsweise 3 Sekunden würde der Wert der Magnetisierung einer Wasserprobe etwa 75% der Gleichgewichtsmagnetisierung entsprechen. Dieser Reduktion der Polarisationsdauer um 76% steht ein Verlust von nur 24% an Probenmagnetisierung gegenüber. Aus diesem Grund wurde die Dauer der Vorpolarisation auf $t_{\text{pol}} = 3\text{ s}$ für die Standard-Messsequenz gewählt. Die Stärke des Polarisationsfeldes wird von der verwendeten Polarisationspule vorgegeben. Für alle Messungen in dieser Arbeit mit Ausnahme der temperaturabhängigen Messungen, wurde die Helmholtz-Polarisationspule verwendet. Mit dieser wurden Polarisationsfeldstärken von $B_{\text{pol}} = 3,1\text{ mT}$ für die standardisierte Messsequenz gewählt.

Nach der Polarisation ist Energie in den Spulen gespeichert, die zunächst abgebaut werden muss bevor eine Messung mit den SQUIDS begonnen werden kann. Diese Zeit kann gerätechtechnisch auf etwa $120\text{ }\mu\text{s}$ begrenzt werden. In den Messungen haben sich noch weitere

abklingende Signale gezeigt, so dass das magnetische Messsystem den Magnetfeldänderungen am Ort der SQUID-Sensoren erst nach etwa $800\text{ }\mu\text{s}$ folgen kann. Aus diesem Grund wurde die Dauer der Verzögerungszeit auf $t_{\text{delay}} = 800\text{ }\mu\text{s}$ für die Standard-Messesequenz gewählt.

Die Dauer einer Messung richtet sich nach der zu untersuchenden Substanz. Im Falle von Wasser ist die T_2 -Zeitkonstante in der Größenordnung von etwa 2,3 Sekunden. Auch hier sind nach 5 Zeitkonstanten 99,3% der Magnetisierung abgeklungen. Um möglichst wenig Messsignal für die Auswertung zu verlieren und dabei im Hinblick auf die benötigten Gesamtmesszeiten dennoch ein wenig Zeit pro Messesequenz einzusparen, wurde eine Messzeit von $t_{\text{meas}} = 10\text{ s}$ für die Standard-Messesequenz gewählt.

Eine Standard-Messesequenz setzt sich zusammen aus:

- der Polarisationsfeldstärke $B_{\text{pol}} = 3,1\text{ mT}$ mit der Dauer von $t_{\text{pol}} = 3\text{ s}$
- einer Verzögerungszeit zwischen dem Abschalten der Polarisation und der Messung von $t_{\text{delay}} = 800\text{ }\mu\text{s}$
- einer Standard-Messzeit von $t_{\text{meas}} = 10\text{ s}$

Die Stärke des Detektionsfeldes B_{det} wurde für die einzelnen Experimente zwischen 100 nT und $50\text{ }\mu\text{T}$ variiert.

Im Weiteren wird die Durchführung der Messungen zur Temperaturabhängigkeit, zum Rauschen des Messsystems und zur messtechnischen Bestimmung des minimalen Probenvolumens sowie zwei Verfahren zur Auswertung der Messdaten beschrieben. Die Ergebnisse zu den jeweils durchgeführten Messungen werden im Anschluß im Kapitel 4 vorgestellt.

Messungen des Rauschens

Für die Charakterisierung des Gesamtaufbaus ist die Kenntnis des magnetischen Rauschens ein wichtiges Kriterium. Alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen der magnetischen Rauschleistungsdichte erfolgten mit dem Standardaufbau des Messsystems im BMSR-2.

Die Messungen sind jeweils mit einem 4 Kanal FFT Dynamic Signal Analyzer der Firma Agilent Technologies Typ HP 35670a durchgeführt worden. Der Frequenzbereich des Gerätes reicht von DC bis maximal zu einer Frequenz von $102,4\text{ kHz}$. Mit eingeschaltetem Anti-Aliasing-Filter reduziert sich die maximale Frequenzbandbreite auf $51,2\text{ kHz}$. Die Berechnung des Frequenzspektrums im FFT Dynamic Signal Analyzer erfolgt maximal für 1600 Punkte über den gewählten Frequenzbereich Δf mit einer Frequenzauflösung pro errechnetem Punkt (BIN) von $\Delta f/1600$. Bei einer Messung für einen Frequenzbereich von $51,2\text{ kHz}$ ergibt das beispielsweise eine Auflösung von 32 Hz pro BIN.

Um die Auflösung über den gesamten Frequenzbereich zu erhöhen, wurden jeweils fünf Messungen für den Frequenzbereich 0-100 Hz, 0-800 Hz, 0-3,2 kHz, 0-12,8 kHz und 0-51,2 kHz durchgeführt. Gemessen wurde die spektrale Rauschleistungsdichte der Ausgangsspannung der SQUID-Regelelektronik in $\text{Volt}/\sqrt{\text{Hz}}$ und auf einem externen Datenträger als ASCII-Datei gespeichert. Durch die Normierung auf eine Bandbreite von einem Hertz können alle Einzelspektren in einer Abbildung zusammengeführt werden und miteinander verglichen werden.

Da in jedem BIN die Energien der benachbarten Frequenzen entsprechend $\pm \frac{1}{2}$ BIN aufsummiert sind, resultiert gegenüber den Messpunkten einer höher aufgelösten Messung eine höhere Signalamplitude. Diese den nachfolgenden Frequenzbereich überlappenden Punkte höherer Amplitude wurden aus der Darstellung des Gesamtspektrums entfernt. Zudem wurde in den spektralen Abbildungen dieser Arbeit der Fluss-zu-Spannung Koeffizient von 3,45 nT/V des magnetischen Messsystems direkt eingerechnet, so dass jeweils das spektrale Flussdichterauschen über die Frequenz dargestellt wird.

Messung der Temperaturabhängigkeit

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite einer Wasserprobe wurde ein Probengefäß so modifiziert, dass die Temperatur des Innenvolumens während eines Niedrigfeld-Experiments gemessen werden kann. Das Probengefäß für dieses Experiment bestand aus Glas mit einer Verschlusskappe aus Kunststoff, bei vergleichbaren Abmaßen wie das für alle übrigen Messungen verwendete Standardgefäß aus PE. Als Sensor wurde ein temperaturabhängiger Widerstand PT 100 verwendet, der in der Verschlusskappe des Probengefäßes mit Heißkleber fixiert wurde. Aufgrund der Probenpositionierung in der TSP Spule, bei der die Probe mit der Verschlusskappe vom Sensor weg zeigend gesteckt wird, war so ein größtmöglicher Abstand zu den SQUID-Sensoren sicher gestellt. Ein Multimeter der Firma Keithley Typ 2001, in dem die Temperaturabhängigkeit des PT 100 in einem internen Speicher abgelegt ist, wurde für die Temperaturmessungen in Vierdraht-Technik verwendet. Bei der Vierdraht-Technik werden der Messstrom und der Betriebsstrom des PT 100 getrennt voneinander geführt, so dass die Messung nicht durch thermische Effekte beeinflusst wird. Über einen GPIB-Ausgang (General Purpose Interface Bus) des Multimeters wurden die Temperaturdaten jede Sekunde vom Steuerrechner ausgelesen und der Wert im Header der jeweiligen Messsequenz gespeichert. Zum Erreichen unterschiedlicher Temperaturen wurde die Probe in einem ersten Teilerperiment in flüssigem Stickstoff abgekühlt, in einem zweiten Experiment in kochendem Wasser erwärmt. Die Erwärmung bzw. Abkühlung während der Messungen erfolgte in der Umgebungstemperatur des Messaufbaus. Weil diese Erwärmung/Abkühlung relativ schnelle Temperaturänderungen in der Probe hervorruft, wurde die Messsequenz auf eine Polarisationszeit von $t_{\text{pol}} = 2 \text{ s}$ und eine Messzeit von $t_{\text{meas}} = 5 \text{ s}$ verkürzt, so dass mehr Messungen bis zum Erreichen der Umge-

bungstemperatur erfolgen konnten.

Für ein möglichst geringen Einfluss des Temperatursensors auf das Probenvolumen wurde aufgrund der kleineren Abmaße ein PT 100 in SMD Technik verwendet. Bei SMD Bauelementen werden die elektrischen Kontakte in der Regel als galvanisierte Metallkappen ausgeführt. Diese sind oft magnetisierbar und erzeugen damit Störungen auf dem Messsignal nach der Polarisationsphase. Bei einer zu starken Magnetisierung durch das Vorpolarisationsfeld einer Niedrigfeld-Messung bewirkt das eine zu schnelle zeitliche Änderung der magnetischen Flussdichte, wodurch die Regelelektronik der SQUID-Sensoren dem Signal nicht folgen kann. Aus diesem Grund wurde die Polarisationsfeldstärke für die Temperaturabhängigen Messungen der Linienbreite auf einen Wert von $B_{\text{pol}} = 2 \text{ mT}$ reduziert. Die Durchführung der Messungen erfolgte in einem Detektionsfeld von $B_{\text{det}} = 460 \text{ nT}$.

Messtechnische Bestimmung des minimalen Probenvolumens

In Kapitel 3.2.3 wurde das benötigte Probenvolumen für ein SNR von 100 zu $V_P = 9 \text{ ml}$ abgeschätzt. Deutlich kleinere Probenvolumina sollten dennoch zu messbaren Signalamplituden führen, bei dem das zu erreichende SNR entsprechend geringer ausfällt. Dazu wurde für den messtechnischen Nachweis des kleinsten zu messenden Probenvolumens ein Phantom aus Acrylglas angefertigt, das zylindrische Flachsenkungen von je 4 mm Tiefe in variierenden Durchmessern aufweist. Diese Flachsenkungen wurden für das Experiment mit einfach destilliertem Wasser aufgefüllt und mit Tesa-Film gegen Auslaufen gesichert. Die Messung jedes Probenvolumens erfolgte nach dem Verschieben des Phantoms unterhalb des Messsystems, so dass die jeweilige Probe in der Achse zum SQUID-Sensor positioniert war.

Die Polarisation der Probe erfolgte mit der Helmholtz-Polarisationsspule (HSP) in einer magnetischen Flussdichte $B_{\text{pol}} = 3,1 \mu\text{T}$, jeweils für die Dauer von 3 s. Die Messungen der Larmorpräzession jedes Probenvolumens wurde in einem Detektionsfeld von $B_{\text{det}} = 1 \mu\text{T}$ durchgeführt. In diesem Experiment stand die Frage nach dem kleinsten noch zu messenden Probenvolumen und nicht die Untersuchung der Eigenschaften der Probensubstanz im Vordergrund, so dass eine gegenüber der Standard-Messsequenz verkürzte Messzeit von 5 s verwendet wurde.

3.7.2 Auswertung der Messdaten

Aus den Abschätzungen in den konzeptionellen Vorbetrachtungen, ist bei den Messdaten der kernmagnetischen Resonanz im Niedrigfeld ein geringes Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) zu erwarten. Um dieses zu verbessern, ist eine Mittelung der gemessenen Zeitdaten



Abbildung 3.17: Probenphantom zur Bestimmung des minimalen Probenvolumens. Die jeweils 4 mm tiefen Flachsenkungen variieren im Durchmesser (von links nach rechts): $\varnothing 16$ mm bis $\varnothing 6$ mm in 2 mm Schritten und von $\varnothing 5$ mm bis $\varnothing 1$ mm in 1 mm Schritten.

fester Bestandteil der durchgeführten Auswertung.

Abbildung 3.18 zeigt einen ungemittelten und einen aus 200 Wiederholungen gemittelten Datensatz einer Niedrigfeld-Messung von Wasser. Das SNR ist proportional zu \sqrt{n} und verbessert sich für $n = 200$ Messungen etwa um den Faktor 14 gegenüber der Einzelmessung. Die Mittelung der Messdaten erfolgt in einem separaten LabVIEW-Programm, das verzeichnisweise Messdaten sortiert nach Dateinamen mittelt und im Anschluss in einem zuvor spezifizierten Verzeichnis die gemittelten Messdaten als neue Datei mit der Endung .avg speichert.

Die auf diese Weise behandelten Daten beinhalten im Zeitsignal die Amplitudeninformation des um die Detektionsfeldrichtung präzedierenden magnetischen Momentes, das mit einer e-Funktion über die Zeit abklingt. Im Hochfeld wird dieses Signal als freier Induktionszerfall (engl.: **Free Induction Decay**) bezeichnet. Bei Niedrigfeldmessungen die SQUIDS als Sensoren verwenden trifft dieser Begriff nicht mehr zu, so dass an dieser Stelle für das abklingende magnetische Moment, das um das Detektionsfeld präzediert, der Begriff freier Präzessionszerfall (engl.: **Free Precession Decay**) eingeführt wird.

Signale bei kernmagnetischen Resonanzmessungen tragen im Wesentlichen drei Informationen. Zum einen die Stärke des bei der Vorpolarisation erzeugten magnetischen Momentes.

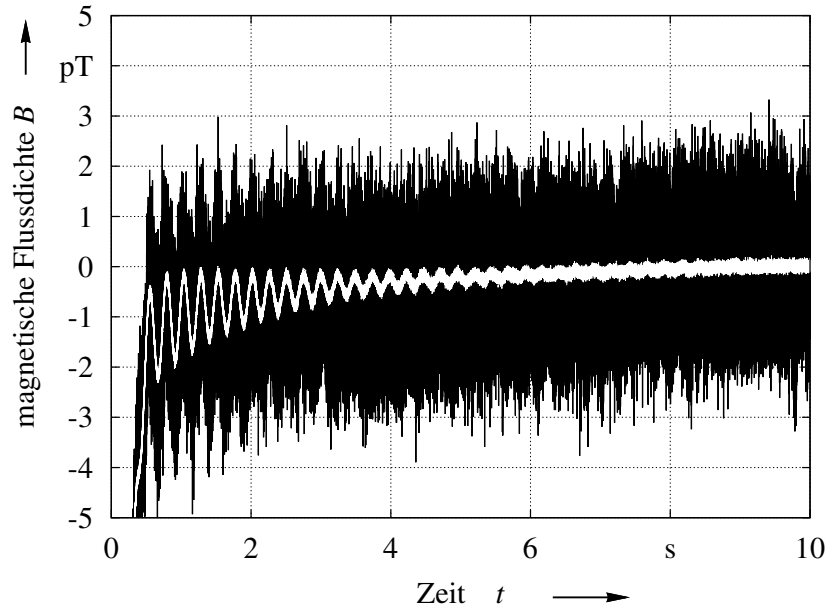


Abbildung 3.18: Gemessener FPD einer Messsequenz (schwarz) und gemittelt aus 200 Wiederholungsmessungen (weiß).

Sie bestimmt die Anfangsamplitude mit der das Signal aufgezeichnet wird. Zum anderen ist die Frequenz der Larmorpräzession charakteristisch, die die magnetische Umgebung in dem das Signal entsteht beschreibt. Als drittes die T_2^* -Relaxationszeit mit der die Magnetisierung der Probe über die Zeit abnimmt. Dem Messsignal sind unter Umständen eine Reihe weiterer Signale mit unterschiedlichen Frequenzen überlagert. Diese können von der Spannungsversorgung (50 Hz und höhere Harmonische) aber auch von der zu untersuchenden Probe selbst herrühren. Im Zeitbereich kann eine Trennung dieser Frequenzanteile durch entsprechende schmalbandige Filterung durchgeführt werden. Eine elegante Methode die sich in der Spektroskopie durchgesetzt hat ist es, das Zeitsignal durch eine Fourier-Transformation in den Frequenzbereich zu transformieren. Man erhält die komplexe Signalamplitude als Funktion der Frequenz. Für eine hinreichend große Larmorfrequenz lässt sich der Realteil der Fouriertransformierten eines mit einer e-Funktion abklingenden Kosinussignals mit einer Lorentzfunktion beschreiben [5]:

$$\Gamma(\omega) = \Gamma_0 \cdot \frac{\Delta\nu/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Delta\nu^2/4} \quad (3.11)$$

Hierbei ist Γ_0 die maximale Intensität der Spektrallinie. $\Delta\nu$ beschreibt die Linienbreite, also die Differenz der Larmorfrequenz der Spektrallinie auf Höhe der halben maximalen Intensität (**F**ull **W**idth **H**alf **M**aximum). ω ist die Kreisfrequenz und ω_0 beschreibt die Resonanzkreisfrequenz bei der die Spektrallinie ihr Maximum hat.

In der Spektroskopie werden mit der Gleichung 3.11 Absorptionsspektren beschrieben. Die Absorption unterliegt einigen linienverbreiternden Faktoren, die zu der natürlichen Linien-

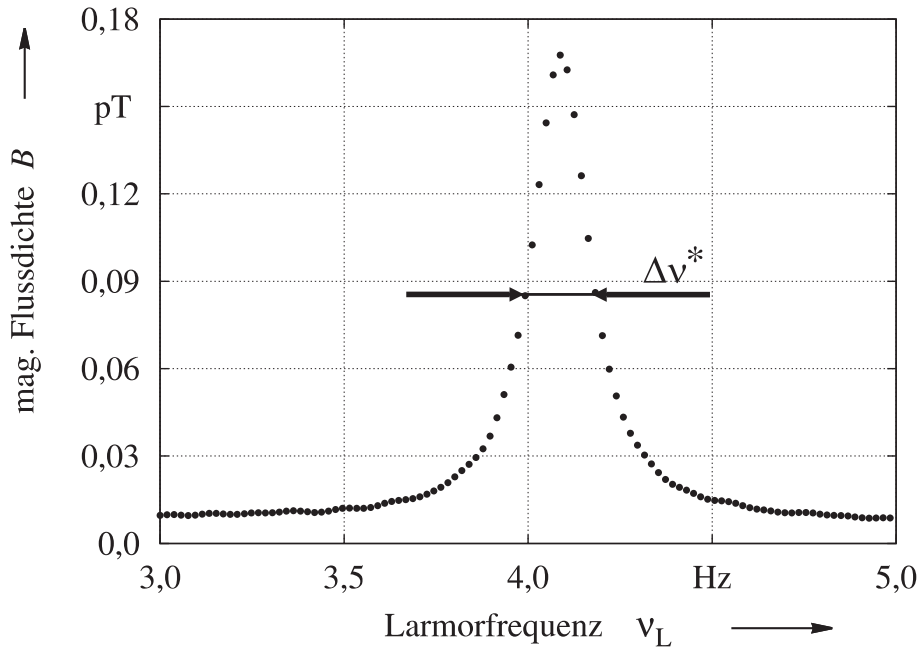


Abbildung 3.19: Gemessener und Fourier transformierter FPD mit einer Larmorfrequenz von 4 Hz und einer Linienbreite $\Delta\nu^* = 184 \text{ mHz}$, bestimmt an der Stelle FWHM.

breite der untersuchten Substanz additiv hinzu kommen. Die natürliche Linienbreite wird zum einen durch die Term aufspaltung der koppelnden Atome und Elektronen bestimmt. Zum anderen aber auch durch die Magnetfelder denen ein Proton ausgesetzt ist, beispielsweise denen durch Protonen der unmittelbaren Nachbarschaft. Die wirkenden magnetischen Feldstärken betragen hier bis zu $10 \mu\text{T}$ für einen Abstand von etwa 1 nm [5]. Die übliche Darstellung in der Spektroskopie erfolgt als spektrale Amplitudenverteilung (siehe Abbildung 3.19).

Zwischen der spektralen Linienbreite und der T_2^* -Relaxationszeit besteht bei idealer Lorentz-Beziehung der Zusammenhang [33]:

$$\Delta\nu^* = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (3.12)$$

Die Darstellungen der Linienbreite und der T_2^* -Zeiten sind damit unter den benannten Einschränkungen äquivalent. In der vorliegenden Arbeit sind, bis auf eine Ausnahme, alle gezeigten Abhängigkeiten des Probensignals von der Detektionsfeldstärke als spektrale Linienbreiten über die Larmorfrequenz dargestellt. Über die Gleichung 3.12 lassen sich die abgebildeten Linienbreiten in T_2^* -Zeitkonstanten umrechnen. Damit kann der Bezug zu den von Graf et al. gemachten Aussagen zum Verhalten der T_2 -Relaxationszeitkonstanten hergestellt werden.

Für die Auswertungen in dieser Arbeit sind zwei unterschiedliche Auswertalgorithmen verwendet worden. Ein erster Ansatz verwendet die Lorentz-Funktion aus Gleichung 3.11, die an den Realteil des fouriertransformierten FPD mit Hilfe eines Lervenberg-Marquardt Algorithmus angeglichen wird. Ein zweiter Ansatz verwendet die Fouriertransformierte des Modells des FPD sowie ein Modell für transiente Felder, die nach Abschalten des Polarisationsfeldes beobachtet werden können. Die Optimierung der Modellparameter erfolgt mit der Methode der simulierten Abkühlung (engl.: simulated annealing). Beide Verfahren werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

Lorentz-Funktion

Ein Verfahren für die Auswertung der Messdaten wurde in einem weiteren LabVIEW-Programm implementiert. In einem Informationsbereich der Bedienoberfläche des Programms (siehe Abbildung 3.20) werden die in einer Messung verwendeten Parameter aus dem Header einer jeden Messdatei angezeigt. Die Visualisierung der Messdaten erfolgt im Zeitbereich, im Frequenzbereich, einem frei gewähltem Ausschnitt aus dem Frequenzspektrum sowie diesem Ausschnitt mit angeglicher Lorentz-Verteilung.

Aus den Zeitdaten kann ein beliebiger Bereich gewählt werden, für den eine Fouriertransformation durchgeführt werden soll. Damit lassen sich die Anteile im Messsignal heraus-schneiden, die den interessierenden FPD zeigen. Nach gewähltem Zeitfenster werden die letzten 100 Datenpunkte arithmetisch gemittelt und der so errechnete Wert vom Gesamt-signal subtrahiert. Diese Operation ist nur dann notwendig, wenn eine virtuelle Erhöhung der Frequenzauflösung mittels an die Messdaten angehängter Nullen (engl.: zero padding) durchgeführt werden soll. Da sich die Frequenzauflösung Δf nach der Fouriertransformation aus der Abtastrate f_s der Datenerfassung, geteilt durch die Gesamtanzahl N an diskreten Datenpunkten des Zeitsignales ergibt, führt das zero padding zur virtuellen Erhöhung der Frequenzauflösung.

Nach dem zero padding erfolgt die Berechnung einer komplexen Fast-Fourier-Transformation, von der der Realteil aus der Berechnung, die dem Absorptionsspektrum entspricht, dargestellt wird. In dieser Darstellung kann ein interessierender Frequenzbereich aus dem Spektrum ausgeschnitten werden. Das ist in der Regel der interessierende Bereich, in dem das Resonanzsignal zu finden ist. Die danach ausgeführte Fit-Routine verwendet nur die Werte des ausgeschnittenen Bereiches, wodurch weniger Rechenleistung benötigt wird. Vor dem Angleichen der Lorentz-Funktion kann die Phasenlage des Signals so verändert werden, dass die Linie symmetrisch um eine senkrechte Achse erscheint. Das Angleichen der Lorentz-Funktion an die spektrale Linie erfolgt mittels Levenberg-Marquardt Algorithmus. Das Optimum ist erreicht, wenn zwischen der Lorentz-Funktion und dem Messsignal eine minimale Abweichung vom quadratischen Mittelwert besteht. Beim Levenberg-Marquardt

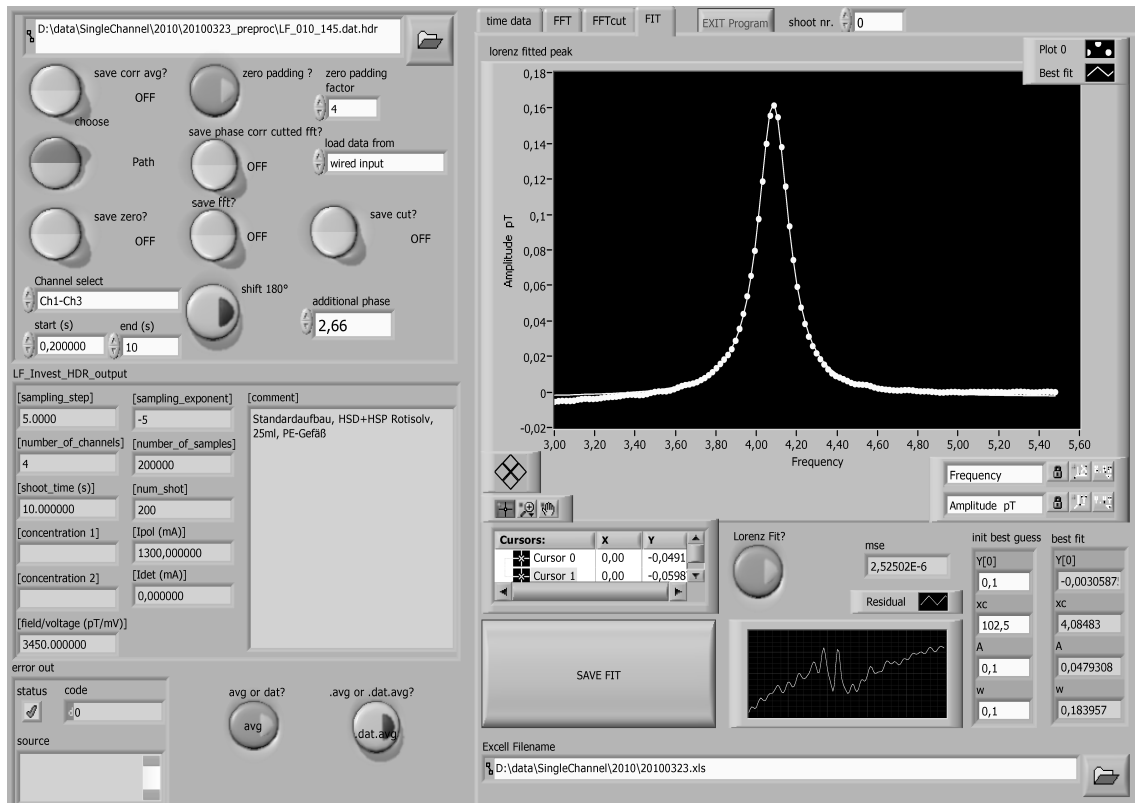


Abbildung 3.20: Screenshot des LabVIEW-Programms zur Auswertung der Messdaten mittels Lorentz-Anpassung. Der Graph zeigt eine Spektrallinie (•) sowie den Fit (—).

Algorithmus ist es erforderlich, gute Startwerte für die Berechnung zu finden. Andernfalls findet der Fit keine adäquate Lösung. Für die Schätzung guter Startparameter wird aus diesem Grund die Larmorfrequenz aus den ausgeschnittenen Daten als die Frequenz eingesetzt, bei der der maximale Amplitudenwert in den Messdaten gefunden wird. Als weitere Vorgabe wird der Schätzwert für die zu erwartende Linienbreite, aufgrund von Erfahrungswerten, auf 100 mHz gesetzt. Mit diesen Einstellungen findet der Fit-Algorithmus in den meisten Fällen eine Lösung. Die gefitteten Parameter sind der Offset vom Nullwert y_0 , die Mittenfrequenz ν_L , die Linienbreite $\Delta\nu^*$ und die aufsummierte Fläche unter dem Signalpeak A . Diese Parameter können als Datensatz in einer Excell-Tabelle abgespeichert werden und stehen für eine weitere Bearbeitung zur Verfügung.

FPD-Routine

Die FPD-Routine ist eine von H.-H. Albrecht (PTB Berlin) entwickelte und programmierte Methode und wurde für die standardisierte Auswertung der Messdaten in dieser Arbeit immer dann verwendet, wenn es galt große Datenmengen auszuwerten. Diese Routine optimiert die Parameter eines an die Niedrigfeld-Messdaten anzupassenden Modells

durch das Verfahren des adaptive simulated annealing [31]. Das Verfahren ist einem Abkühlungsprozess nachempfunden, das versucht, globale Minima und damit eine optimale Anpassung zu finden. Die FPD-Routine ermittelt neben den Parametern der T_2^* -Relaxationszeitkonstanten und der Larmorfrequenz ν_L die Anfangsamplitude B_{SQ} zum Zeitpunkt $t=0$ (Zeitpunkt des Abschaltens der Vorpolarisation) sowie die Phase φ des FPD. Zudem werden Zeitkonstanten von unerwünschten, zeitlich variierenden Feldern, die dem Messsignal überlagert sind, ermittelt. Diese werden unter anderem durch die Mu-Metallwände des magnetischen Abschirmraumes BMSR-2 nach der Vorpolarisation verursacht. Sie werden als additive e-Funktionen mit in das Modell integriert, so dass die FPD-Routine das Modell aus Gleichung 3.13 an die gemittelten, fouriertransformierten Messdaten angleicht.

$$Y_g(\omega) = Y_{FPD}(\omega) + S(\omega) \quad (3.13)$$

Hierbei ist $Y_g(\omega)$ die Addition des reinen fouriertransformierten FPD $Y_{FPD}(\omega)$ und den anfallenden unerwünschten Magnetfeldänderungen über das Probenvolumen während der Messwertaufnahme $S(\omega)$, ebenfalls fouriertransformiert.

Im Anhang findet sich ein Auszug aus dem Script, mit dem die Variablen des Programms der FPD-Routine definiert werden. Hierin sind die Parameter, die für die Auswertung der Messdaten variiert werden können, näher erläutert. Dieses Script wird zusammen mit den ausgewerteten Daten archiviert und stellt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hinsichtlich der Nachbearbeitung der Messdaten sicher. Eine detaillierte Beschreibung der FPD-Routine findet sich in [3].

Die FPD-Routine ist ein weiteres Verfahren, die Niedrigfeld-Messdaten auszuwerten. Es bietet sich für große Datenmengen an, da die Auswertung weitestgehend automatisch erfolgt. Beide Verfahren liefern in den Auswertungen vergleichbare Ergebnisse, wobei die Streuungen der Ergebnisse der FPD-Routine im Vergleich zur Lorentz-Auswertung geringer ausfallen. Das liegt unter anderem an der Berücksichtigung des komplexen Signales für die Auswertung. Dem gegenüber liefert die Auswertung mit der Lorentz-Funktion für kleine Datenmengen schneller Ergebnisse und ist damit flexibler, wenn es darum geht die Auswertung während eines Experiments an interessierende Fragestellungen anpassen zu können.

So wurde in dieser Arbeit die Lorentz-Auswertung für die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit und dem minimalen Probenvolumen verwendet. Für alle anderen Fragestellungen in dieser Arbeit sind größere Datenmengen angefallen, so dass dafür die FPD-Routine verwendet wurde.

4 Charakterisierung des Messsystems

4.1 Einfluss des Probenvolumens auf die Signalstärke von Wasser

Die Durchführung dieser Messungen sind im Abschnitt 3.7.1 beschrieben. Eine erste Abschätzung der Signalamplitude für ein SNR von 100 gibt Abschnitt 3.2.2. Ziel des Experimentes war es, das für eine Wasserprobe kleinste noch zu messende Probenvolumen zu ermitteln. Die Tiefe der Probe wurde dazu bei allen Messungen zu 4 mm festgelegt (siehe Abbildung 4.1).

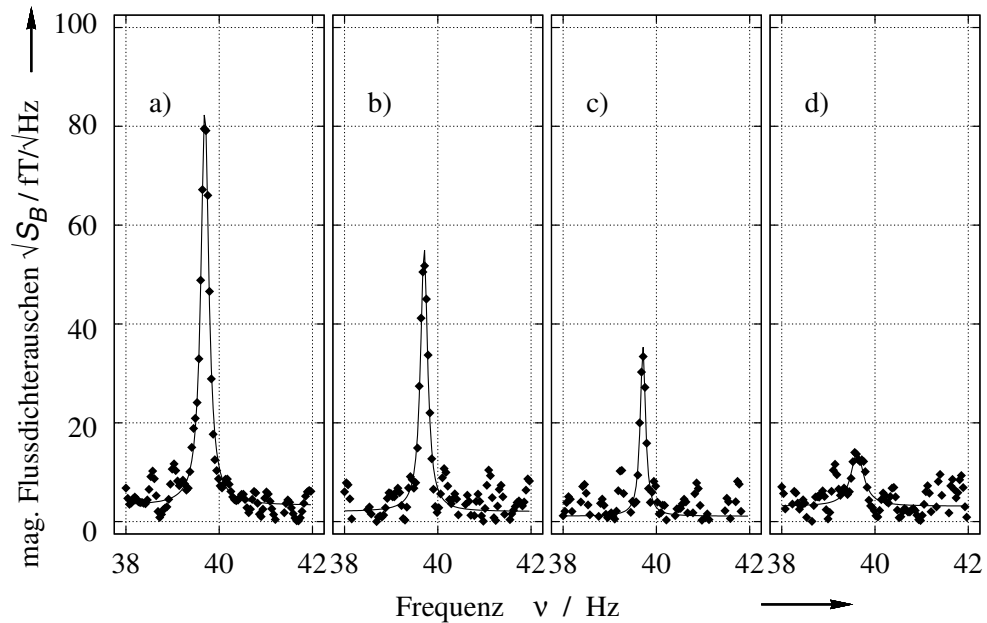


Abbildung 4.1: Messung (\diamond) und Lorentz-FIT (—) der Signalamplituden für die Probendurchmesser a) $\varnothing 16$ mm, b) $\varnothing 12$ mm, c) $\varnothing 8$ mm, d) $\varnothing 5$ mm.

Die Ergebnisse zeigen für 100 Wiederholungsmessungen eine im Frequenzspektrum noch nachweisbare Singnalamplitude von 12 fT bei einem Probenvolumen von etwa 300 μl für

den Probendurchmesser $\varnothing = 5$ mm. Das SNR von etwa 1 ist jedoch sehr gering. Ohne Wiederholungsmessungen und der damit verbundenen Verbesserung des SNR um den Faktor 10 wäre die Signalamplitude jedoch nicht mehr nachweisbar. Tabelle 4.1 fasst die gemessenen Ergebnisse zusammen.

Probe \varnothing [mm]	Wiederholungen [N]	Signalamplitude [pT]	Probenvolumen [μ l]
16	10	0,08	3215
14	10	0,06	2460
12	10	0,05	1810
10	10	0,03	1250
8	10	0,03	800
5	100	0,01	315
4	100	—	200

Tabelle 4.1: Gemessene Signalamplituden von Wasser in Abhängigkeit vom Probendurchmesser bzw. dem Probenvolumen.

4.2 Einfluss der Temperatur auf die Linienbreite von Wasser

Die Messungen zur Temperaturabhängigkeit in Abbildung 4.2 erfolgten, wie in Abschnitt 3.7.1 beschrieben, in zwei Telexperimenten. Im ersten Teil wurde die Probe in flüssigem Stickstoff abgekühlt und daran anschließend das Probenvolumen unterhalb des magnetischen Messsystems in der Tripelspule (TSP) positioniert. Zu Beginn der Messungen hatte das Probenvolumen eine Temperatur von $\vartheta = 7,5^\circ\text{C}$, am Ende des ersten Experimentes betrug die Temperatur $\vartheta = 18,4^\circ\text{C}$. Während des Erwärmungsprozesses der Probe wurden Messperioden von je 100 Wiederholungen durchgeführt und währenddessen die Temperaturdaten abgespeichert. Der zweite Teil des Experiments folgte dem zuvor beschriebenen Ablauf, bei dem jedoch die selbe Probe vor der Positionierung im Messsystem in kochendem Wasser erwärmt wurde, um anschließend während ihres Abkühlungsprozesses die kernmagnetische Präzession zu messen. Am Ende des zweiten Experimentes hatte sich die Temperatur der Probe auf $\vartheta = 25,4^\circ\text{C}$ abgekühlt.

Die Detektionsfeldstärke, bei denen die temperaturabhängigen Messungen erfolgten, betrug $B_{\text{det}} = 470$ nT. Zur Auswertung der Messdaten wurden je drei Messsequenzen gemittelt und mit Hilfe der Lorentz-Methode aus Kapitel 3.7.2 die Linienbreiten bestimmt. Für jede Folge aus drei Messsequenzen wurde die mittlere Temperatur berechnet. Jeder Datenpunkt in Abbildung 4.2 stellt somit das Mittel der Linienbreiten sowie das Mittel der Temperatur von drei aufeinander folgenden Messungen dar.

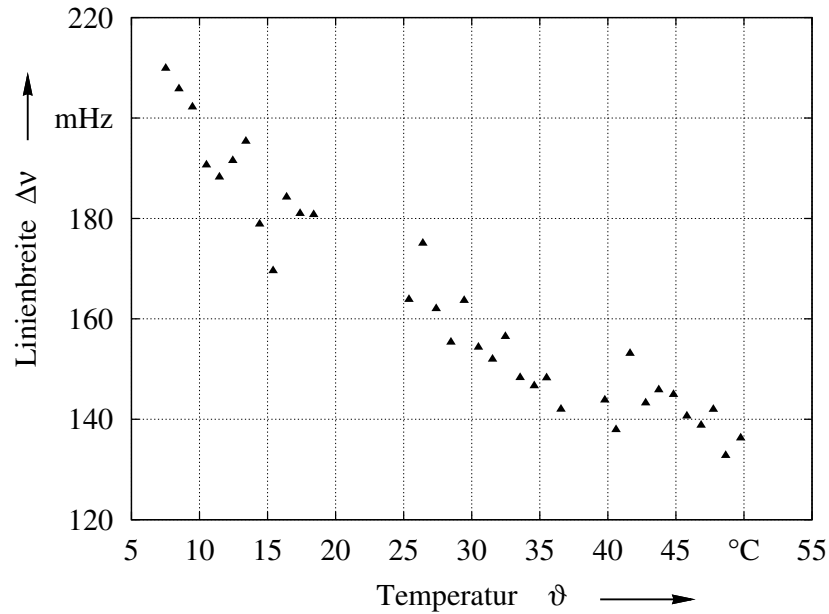


Abbildung 4.2: Messung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten von Wasser in einer Detektionsfeldstärke von $B_{\text{det}} = 470 \text{ nT}$.

Der Verlauf der temperaturabhängigen Veränderung der Linienbreiten kann annähernd durch einen linearen Abfall beschrieben werden und liegt bei $-1,6 \text{ mHz}/^\circ\text{C}$. Da die Linienbreite mit zunehmender Temperatur fällt, lässt sich durch Bewegungsverschmälerung (engl.: motional narrowing) [29] begründen. Dabei wird die resultierende Linienbreite im zeitlichen Mittel kleiner, da sich von der Mittenfrequenz abweichende Frequenzen wegen der mit der Temperatur zunehmenden Brown'schen Molekularbewegung gegenseitig auslöschen. Auf diese Weise könnte die Temperatur experimentell mit Hilfe der Magnetresonanz bestimmt werden, was jedoch aufgrund der geringen Anzahl von Messungen je Temperaturwert einer großen Streuung unterliegen würde. Bei einer größeren Anzahl von Wiederholungsmessungen könnte die Temperatur mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz mit geringerer Unsicherheit bestimmt werden, was jedoch eine längere Gesamtmesszeit zur Folge hätte, in deren Verlauf sich die Temperatur der Probe verändert haben kann.

4.3 Umgebungsreaktionen auf das Polarisationsfeld

In den Messsignalen zeigen sich große Signaländerungen nach Abschalten des Polarisationsfeldes, die einer Art Einschwingvorgang ähneln. Das Ziel des folgenden Experimentes war es, die Ursachen dieser Vorgänge zu finden. Dazu wurde das magnetische Messsystem ohne Detektionsfeldspulen (HSD) aber mit den Polarisationsfeldspulen in Helmholtzkonfiguration (HSP) mittig im BMSR-2 aufgebaut. Gemessen wurde die magnetische Flussdichte durch die SQUIDS nach der Polarisation ohne Probe. Es wurden jeweils drei Wiederholungsmes-

sungen für eine Polarisationsfeldstärke durchgeführt. Die Polarisationsdauer betrug jeweils 5 s. In einem zweiten Versuch wurde die Polarisationsfeldstärke bei 2,4 mT belassen, jedoch der Abstand des Messaufbaus zur Kammerwand des BMSR-2 in äquidistanten Schritten variiert. Abbildung 4.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der magnetischen Flussdichte durch den

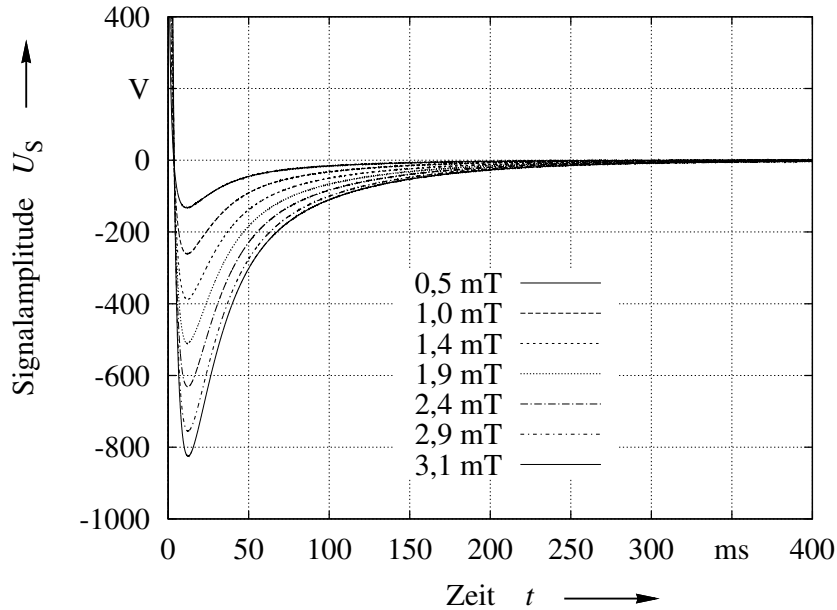


Abbildung 4.3: Variation der Polarisationsfeldstärke bei mittig im BMSR-2 aufgebautem Niedrigfeld-Messsystem ohne Detektionsfeldspulen.

untersten SQUID-Sensor für unterschiedliche Stärken des Polarisationsfeldes. Der Signalverlauf lässt sich durch zwei überlagerte e-Funktionen beschreiben. Eine e-Funktion mit einer kleinen Zeitkonstante τ_0 , die gegeben ist mit

$$U_S = y_0 + U_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (4.1)$$

sowie eine e-Funktion mit einer größeren Zeitkonstanten τ_1

$$U_S = y_0 + U_0 \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) \quad (4.2)$$

Dabei finden sich nur geringe Veränderungen der ermittelten Zeitkonstanten mit der Variation der Polarisationsfeldstärke (siehe Abbildung 4.4). Der Abstand der Polarisationsspulen zur Kammerwand bleibt konstant, ebenso der Abstand der Polarisationsspulen zum Kryostaten. Lediglich die Signalamplituden ändern sich korreliert mit den Polarisationsfeldstärken. Im zweiten Versuch mit verändertem Abstand des Messsystems zur Kammerwand ändert sich der zeitliche Verlauf der gemessenen magnetischen Flussdichten (siehe Abbildung 4.5). Die ermittelten Zeitkonstanten ergeben hier für die schnellere Zeitkonstante τ_0 keine Änderung gegenüber dem ersten Experiment. Es lässt sich jedoch eine deutliche

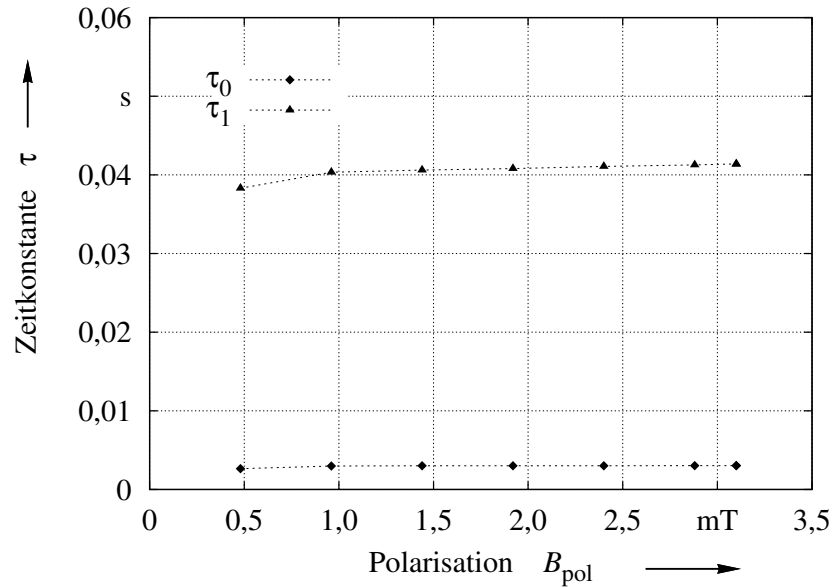


Abbildung 4.4: Ermittelte Zeitkonstanten aus den Zeitsignalen als Folge unterschiedlicher Polarisationsfeldstärken.

Änderung für die Zeitkonstante τ_1 feststellen (siehe Abbildung 4.6). Durch den variierten Abstand des Messsystems zur Kammerwand ändert sich die Zeitkonstante und wird mit zunehmenden Abstand kleiner. Dies lässt sich durch das Streufeld der Polarisationsfeldspule erklären. Je näher sie an der Kammerwand positioniert ist, desto größer ist der Eintrag an Feld in die Kammerwand. Demzufolge ist die längere Zeitkonstante der Kammerwand des BMSR-2 zuzuschreiben. Die kürzere Zeitkonstante τ_0 kann nur von einer in unmittelbarer Nähe zum Polarisationsfeld herrührenden Struktur resultieren. Das kann entweder die Polarisationsspule selbst und/oder eine magnetisierbare Struktur in dem verwendeten Kryostaten sein.

Die Helmholtz-Polarisationsspule (HSP) wurde zu diesem Zweck auf ihre Remanenz vermessen. Dazu wurde sie unterhalb eines SQUID Messsystems positioniert und während einer Messung schnell vom System entfernt. Das Messsignal zeigt eine Stufe deren Höhe in etwa dem Restmagnetfeld der Spule entspricht. Die für die Messungen in dieser Arbeit verwendete Helmholtz-Polarisationsspule hat ein Restmagnetfeld von etwa 300 pT. Die Ursachen dafür können in dem verwendeten Kupferdraht mit Lackisolierung liegen. Keiner der gefundenen Hersteller beschreibt sein Kupfermaterial als elektrolytisch hergestelltes Reinstkupfer, wodurch die Annahme, dass der Draht mit Anteilen aus recyceltem Metall verunreinigt sein kann legitim erscheint. Weiterhin ist die Lackisolierung eine mögliche magnetische Quelle. Die bei dem verwendeten Draht rötlich eingefärbte Lackisolierung könnte mit Anteilen von Eisenoxid pigmentiert sein, wodurch sich ebenfalls eine Magnetisierbarkeit erklären ließe. Erste Probemessungen von Kupferdraht ohne Lackisolierung im Vergleich mit Lackisolierung zeigten jedoch keine deutlichen Unterschiede in der Remanenz.

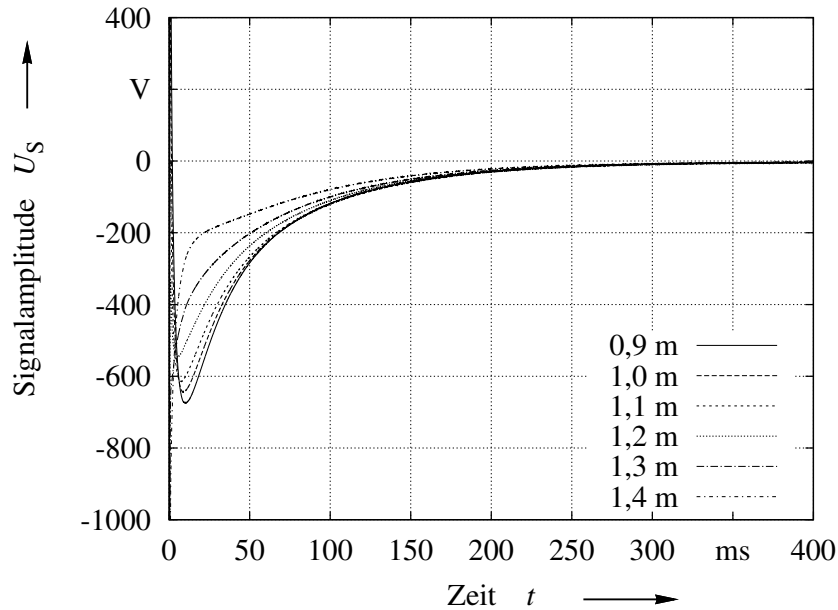


Abbildung 4.5: Zeitlicher Signalverlauf bei Variation des Abstandes des Messsystems zur Kammerwand des BMSR-2 bei konstantem Polarisationsstrom.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen hat sich gezeigt, dass der zeitliche Verlauf sowie die Höhe der Magnetisierbarkeit der hier verwendeten Polarisationsspule (HSP) sich nicht wesentlich auf die Ergebnisse auswirkt. Für neue Aufbauten von Polarisationsspulen ist dieser Umstand zu beachten, wenn das Messsystem möglichst keine Amplitudenverluste durch Inhomogenitäten verursachen soll.

Der verwendete Kryostat ist für das Erreichen einer langen Standzeit des Systems konstruiert. Dazu ist dieser mit Mylarfolie zur thermischen Isolation und dem Abführen von Wärme von der Stelle des Kryostaten mit dem geringsten Abstand zwischen kaltem Inneren und der Umgebung versehen. Diese Mylarfolie ist möglicherweise mit einem thermisch und damit oft auch elektrisch gut leitenden Material an einer Stelle im Kryostaten kontaktiert und bildet einen geschlossenen niederohmigen Ring. Die Induktivität eines solchen Ringes, beispielsweise beschrieben als eine Einleitorspule mit einem Durchmesser von 80 mm lässt sich nach Grover [28] zu etwa 300 nH abschätzen. Bei dieser geringen Induktivität müsste der benötigte elektrische Widerstand R in der Größenordnung einiger $10 \mu\Omega$ liegen, um die ermittelte Zeitkonstante von etwa 4 ms zu erklären. Damit ist dieser Zusammenhang als Erklärung der auftretenden Zeitkonstante eher unwahrscheinlich. Bei der Reparatur eines ähnlichen Kryostaten desselben Herstellers wurde ein Kohlegewebe mit ringförmiger Struktur gefunden. Dieses wird dazu verwendet, nach dem Evakuieren des Kryostaten verbleibende Restatome beim Abkühlen zu gettern. Aber auch diese ringförmige Struktur liefert keine Erklärung für die beobachtete Zeitkonstante, da Kohle einen negativen Temperaturkoeffizienten hat und damit ihr ohmscher Widerstand mit abnehmender Temperatur, wie es in einem abgekühlten Kryostaten der Fall ist, ansteigt.

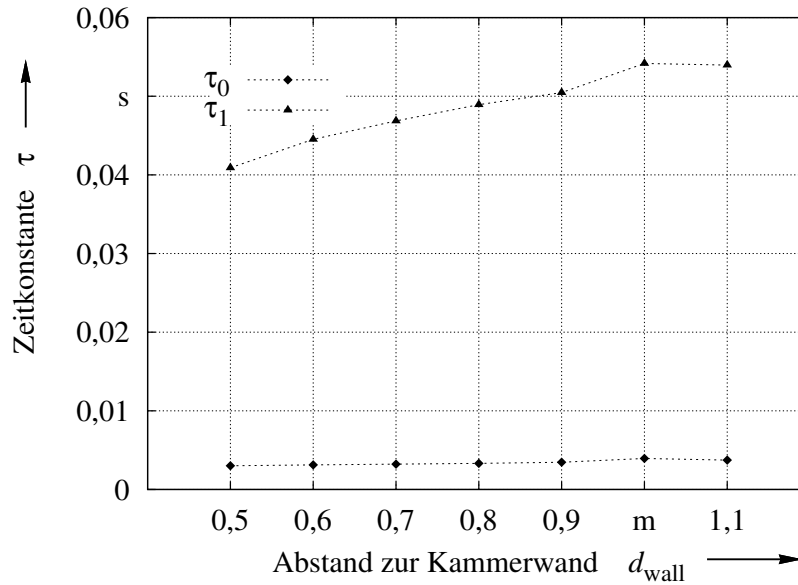


Abbildung 4.6: Ermittelte Zeitkonstanten aus dem Zeitsignal in Abhängigkeit vom Abstand zu Kammerwand des BMSR-2.

Aufgrund des gemessenen Zeitverhaltens des Messsystems wurde die minimale Verzögerungszeit zwischen Abschalten der Polarisation und dem Starten einer Messung im Niedrigfeld auf $t_{\text{delay}} = 800 \mu\text{s}$ für die Standard-Messsequenz gewählt. Erst nach dieser Verzögerungszeit sind die SQUIDs mit ihrer zugehörigen Regelelektronik in der Lage auf das Messsignal einzuschwingen. Die Drift, ausgehend von der Kammerwand und der unmittelbaren Umgebung des Probenortes, ist Bestandteil des Messsignales und wird mit aufgezeichnet.

4.4 Eigenrauschen des Messsystems

Bei messtechnischen Aufbauten gibt es eine Vielzahl von Rauschquellen wie die SQUIDs, die dazugehörige Regelelektronik sowie der verwendete Kryostat, die sich in ihrer Gesamtheit auf die Nachweiskgrenzen auswirken. Das spektrale magnetische Flussdichterauschen des für diesen Aufbau verwendeten magnetischen Messsystems ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Das Ziel war es, dieses Rauschniveau in einem Gesamtaufbau, bei dem zusätzliche Komponenten wie die Polarisationsspulen und die Detektionsfeldspulen mit ihren jeweiligen Rauschbeiträgen für die Messung der kernmagnetischen Resonanz hinzugekommen sind, nicht wesentlich zu verschlechtern.

Das weiße Rauschen liegt bei dem verwendeten magnetischen Messsystem bei $4 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$. Durch die zusätzlichen, für die Niedrigfeldmessungen benötigten Feldspulen, steigt dieser Wert auf $5 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$. Abbildung 4.7 zeigt die magnetische Rauschleistungsichte des unters-

ten SQUIDs im Messsystem mit und ohne Detektionsfeldspulen sowie Polarisationspulen.

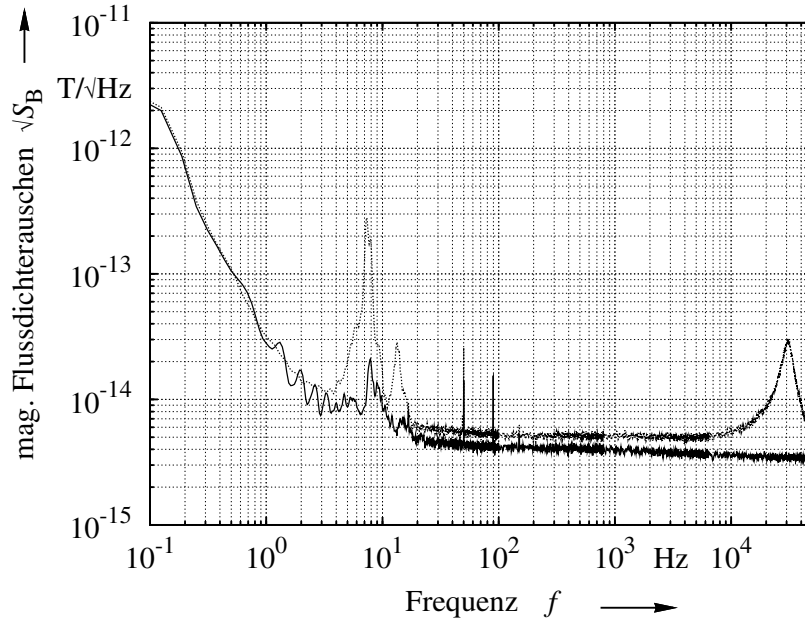


Abbildung 4.7: Magnetisches Flussdichterauschein des SQUID Ch1 des Niedrigfeld-Messplatzes bei einer Detektionsfeldstärke von $B_{\text{det}} = 100 \text{ nT}$ (\cdots) gegenüber der Messung ohne Spulenaufbauten ($—$).

Im Frequenzbereich von 6 Hz bis 12 Hz auftretende Signalamplituden werden durch mechanische Vibrationen des Messsystems im Restfeldgradienten verursacht. Im Fall ohne Spulenaufbauten wirkt allein das Kabinenrestfeld des BMSR-2. Mit den Spulenaufbauten steigen die Störampplituden durch das zusätzlich zum Kabinenrestfeld wirkende Detektionsfeld. Im weiteren Verlauf zeigt das Spektrum für den angestrebten Larmorfrequenzbereich bis maximal 2200 Hz ein zu höheren Frequenzen leicht abfallendes Niveau von etwa $5 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$. Bei etwa 30 kHz tritt eine durch die verwendete Stromquelle verursachte Resonanzüberhöhung auf. Diese stört die Niedrigfeldmessungen nicht direkt, belastet aber die SQUID-Sensoren und die Regelelektronik. Die Regelelektronik hat im Messmodus eine Bandbreite bis 300 kHz und die SQUIDs sind bis in den MHz-Bereich empfindlich. Das Messsystem muss daher sehr stark gegen hochfrequente Felder abgeschirmt werden, da ohne diese Schirmung die SQUIDs so starke Signaländerungen erfahren, dass die Regelschleife den zusätzlich durch die Probe verursachten Feldänderungen nicht mehr folgen kann.

Im Spektrum sind zwei scharfe Linien bei 50 Hz sowie bei 90 Hz zu erkennen. Die 50 Hz Linie resultiert aus dem Netzbetrieb des Datenerfassungs- und Steuerungssystems (PXI). Durch die geringe Amplitude von etwa $25 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ wurde keine weitere Anstrengung zu ihrer Unterdrückung angenommen. Die 90 Hz Linie ist nicht ständig zu beobachten sondern erscheint an manchen Tagen, an anderen ist sie nicht zu finden. Da auch hier die

Signalamplitude $< 20 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ ist, wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

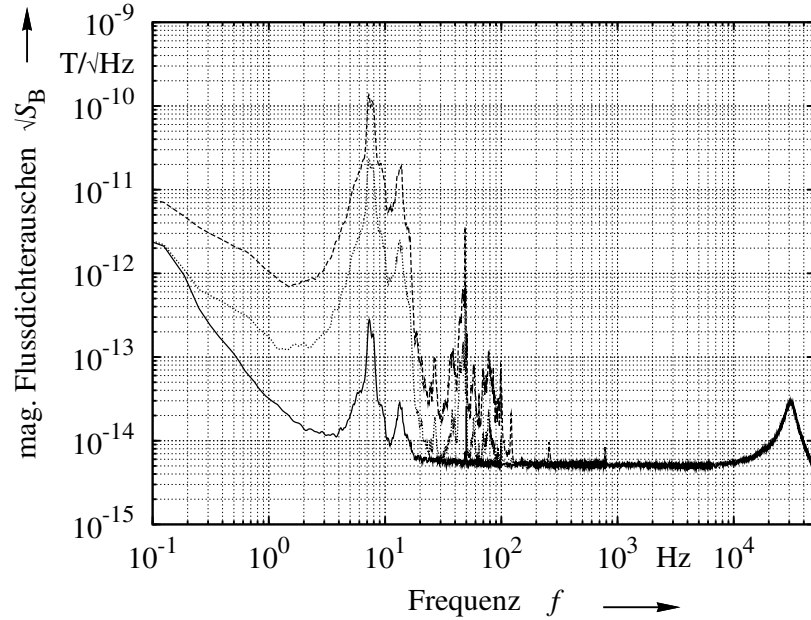


Abbildung 4.8: Magnetisches Flussdichterauschen des SQUID Ch1 des Niedrigfeld-Messplatzes bei einer Detektionsfeldstärke von $B_{\text{det}} = 100 \text{ nT}$ (—), $9 \mu\text{T}$ (\cdots) sowie $50 \mu\text{T}$ (- - -).

Bei schrittweiser Erhöhung der Detektionsfeldstärke, erhöht sich auch die Signalamplitude durch die mechanischen Vibrationen (siehe Abbildung 4.8). Die Bewegung der SQUID-Sensoren im Magnetfeld wird dadurch nicht beeinflusst. Die höheren Detektionsfelder haben aber größere Gradienten über das Probenvolumen, wodurch sich die Gesamtamplitude des Rauschsignales im Frequenzbereich zwischen 6 Hz und 12 Hz erhöht. Durch diese Bewegungseinflüsse wird bei großen Detektionsfeldstärken auch der für die Niederfeldmessungen definierte Frequenzbereich überlagert. Glücklicherweise verschiebt sich jedoch bei Erhöhung des Detektionsfeldes auch die Larmorfrequenz des Probensignales hin zu höheren Frequenzen und liegt damit in einem Bereich der von den mechanischen Vibrationseinflüssen unbeeinflusst ist.

4.5 Homogenität des Detektionsfeldes

Aufgrund der direkten Beziehung der Larmorfrequenz $\nu_L = \gamma \cdot B_{\text{det}}$ verbreitern Feldinhomogenitäten über ein zu messendes Probenvolumen die Linienbreite im Frequenzspektrum. Im Falle von Niedrigfeld-Messungen mit Spulenaufbauten ist es deshalb sinnvoll, zwischen der natürlichen Linienbreite $\Delta\nu$ und einer systembedingten Linienverbreiterung $\Delta\nu^+$ zu unterscheiden. Die systembedingte Linienverbreiterung $\Delta\nu^+$ kann durch einen relativ mit

der Larmorfrequenz wirkenden Faktor α und eine Konstante β beschrieben [16][32] werden, die zur natürlichen Linienbreite $\Delta\nu$ addiert eine gemessene Linienbreite $\Delta\nu^*$ ergibt.

$$\Delta\nu^* = \Delta\nu + \Delta\nu^+ \quad (4.3)$$

Der linienverbreiternde Teil $\Delta\nu^+$ wird in [32] beschrieben als:

$$\Delta\nu^+ = |\alpha \cdot \nu_L + \beta| \quad (4.4)$$

α bezeichnet einen Term, der der Inhomogenität des Detektionsfeldes zugeschrieben wird. Mit zunehmender Stärke des Detektionsfeldes und äquivalent dazu der Larmorfrequenz, nimmt die Linienbreite $\Delta\nu^*$ bedingt durch die zunehmende Inhomogenität des Detektionsfeldes zu. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird diese als relative Inhomogenität α bezeichnet. Demgegenüber ist die zweite Einflussgröße β , der statisch wirksame Anteil an der Gesamtinhomogenität, der sich aus einer Vielzahl möglicher magnetisch wirksamer Komponenten über das Messvolumen zusammensetzt. Diese stammen beispielsweise vom Restfeldgradienten des BMSR-2 sowie der Remanenz der verwendeten Polarisationspulen. Die formale Beschreibung in Gleichung 4.4 lässt auch negative Werte für β zu, gleichbedeutend mit der entgegengesetzten Feldrichtung zur Richtung des Detektionsfeldes B_{det} , wodurch es bei einer Änderung der Larmorfrequenz zu einem Minimum der Linienbreite im Falle der Auslöschung von α und β kommen kann.

Um eine erste Vorstellung von α und β für den Niedrigfeld-NMR Messplatz zu bekommen konnte auf bereits existierende Messungen zurück gegriffen werden. Die relative Homogenität der verwendeten Detektionsfeldspule wurde an der PTB Braunschweig mit $\alpha = 70 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Für die Bestimmung des statischen Restfeldgradienten β , kann in einer Messung von zwei räumlich getrennten Proben die Differenz zwischen den jeweils für eine Probe ermittelten Larmorfrequenzen respektive Detektionsfeldstärken gebildet werden. Dies ist in einem Experiment mit hyperpolarisierten Gasen [17] für den magnetisch abgeschirmten Raum (BMSR-2) durchgeführt worden. Der so ermittelte statische Restfeldgradient betrug für den speziellen Messaufbau 12 pT/cm. Aufgrund des abweichenden Messaufbaus der für die Niedrigfeld-Messungen verwendet wird, kann dieser Wert die tatsächliche Feldverteilung am Ort der Probe jedoch nur unzureichend beschreiben. Um ein besseres Verständnis dieser beiden Einflüsse auf das Messsignal zu erlangen, wurden zwei Experimente durchgeführt.

In einem ersten Experiment wurde der Einfluss eines sehr inhomogenen Detektionsfeldes untersucht, mit einem großen α . Dazu wurde das magnetische Messsystem aus seiner optimalen Position aus dem Zentrum der Detektionsfeldspule (HSD) verschoben, so dass sich das zu vermessende Probenvolumen mit den Polarisationspulen (HSP) zwar optimal zum SQUID-Sensor, jedoch in einem stark inhomogenen Bereich der Detektionsfeldspule befand. Als Probensubstanz wurde in diesem Experiment einfach destilliertes Wasser ver-

wendet. Die gewählten Systemeinstellungen entsprachen der im Abschnitt 3.7.1 beschriebenen Standardmesssequenz, wobei die Detektionsfeldstärke in einem Bereich von 100 nT bis 50 μ T in 31 Stufen variiert wurde. Die Messdaten wurden mit der FPD-Routine aus Ab-

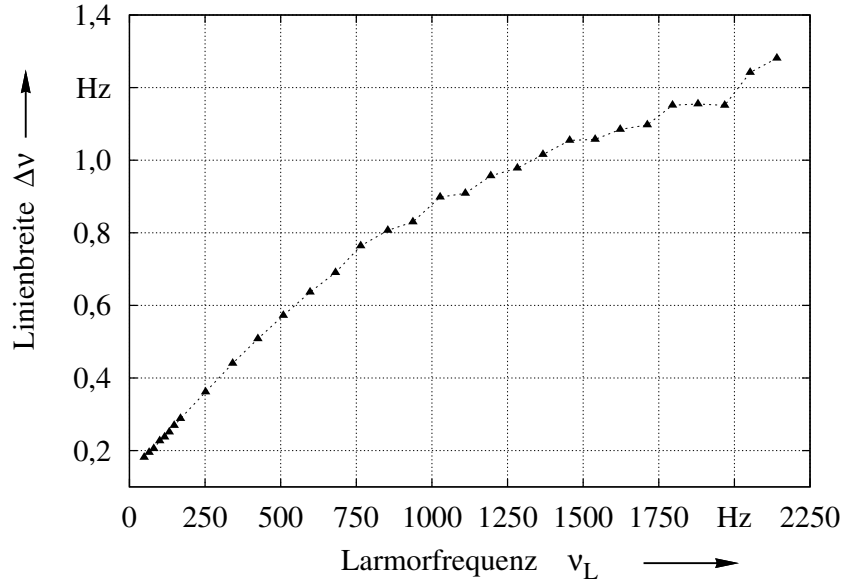


Abbildung 4.9: Messung der Linienbreite einer Wasserprobe in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz. Probenvolumen und magnetisches Messsystem wurden in einem inhomogenen Bereich der Detektionsfeldspule (HSD) positioniert.

schnitt 3.7.2 ausgewertet. Da sich die Einflüsse aus α und β anschaulicher in Linienbreiten beschreiben lassen, erfolgte die Darstellung der ermittelten T_2^* -Relaxationszeitkonstanten nach entsprechender Umrechnung mit Gleichung 3.12 in Abbildung 4.9 als Linienbreite über die Larmorfrequenz.

Wenn der Einfluss der relativen Inhomogenität den Anteil der statischen Restfeldgradienten stark überwiegt, sollte sich nach Gleichung 4.4 der Einfluss von α als linearer Anstieg der Linienbreite mit der Larmorfrequenz zeigen. Die Messergebnisse bestätigen dies mit einem schon zu kleinen Larmorfrequenzen auftretenden linearen Anstieg, der einer etwa 10 mal größeren relativen Inhomogenität α gegenüber der im Zentrum der Detektionsfeldspule bestimmten relativen Inhomogenität entspricht.

In einem zweiten Experiment wurde ein statischer Restfeldgradient erzeugt, der die relative Inhomogenität der Detektionsfeldspulen überlagerte. Mit einem Neodym-Magneten der in 55 cm Abstand zur Probe positioniert war, wurde ein statischer Restfeldgradient erzeugt, der die im Messbetrieb zu erwartenden sonstigen Restfeldinhomogenitäten bei weitem überstieg.

Beginnend bei niedrigen Detektionsfeldstärken respektive Larmorfrequenzen ist der Ein-

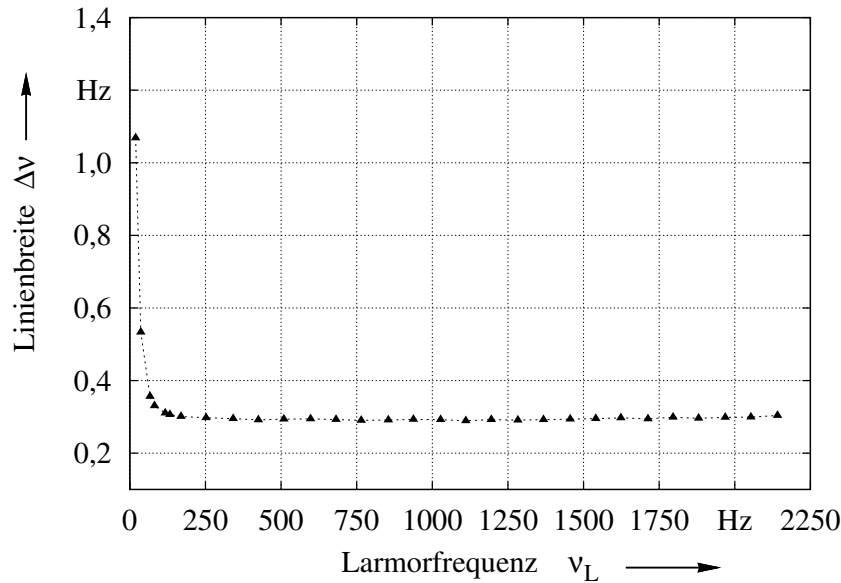


Abbildung 4.10: Messung der Linienbreite einer Wasserprobe in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz bei dem über das gemessene Probenvolumen ein Feldgradient, mit Hilfe eines in 55 cm Abstand zur Probe positionierten Neodym-Magneten, erzeugt wurde.

fluss von β dominant. Mit zunehmender Larmorfrequenz nimmt der Einfluss der relativen Inhomogenität zu, wodurch sich der abgerundete Bereich im Übergang zu höheren Larmorfrequenzen B_{det} erklärt. Bei weiter anwachsender Larmorfrequenz überwiegt schließlich der Einfluss der relativen Inhomogenität, die die statische Inhomogenität des Magneten überlagert. Der letztgenannte Effekt ist in Abbildung 4.10 jedoch nur schwach zu erkennen, da die Homogenität der verwendeten Detektionsfeldspule (HSD) zwischen 1000 Hz und 2250 Hz eine Linienverbreiterung von nur etwa 60 mHz verursacht.

Die zwei Experimente zeigen, dass das Ergebnis einer Messung der kernmagnetischen Resonanz in Abhängigkeit von der Detektionsfeldstärke einer Wasserprobe, stark von den vorherrschenden Bedingungen hinsichtlich des statischen Restfeldgradienten sowie der relativen Feldinhomogenität abhängt. Die jeweils wirksame Feldinhomogenität über das Probenvolumen bestimmt die frequenzabhängige Linienbreite und limitiert die Auflösung des Messsystems.

4.6 Charakterisierung der Inhomogenitätseinflüsse des Messsystems

Ein Ziel der Arbeit war es detektionsfeldabhängige Messungen der T_2 -Relaxationszeitkonstanten und damit gleichbedeutend der spektralen Linienbreite durchführen zu können. Im Abschnitt 4.5 sind die bei einer Messung mit dem aufgebauten Niedrigfeld-Messplatz auftretenden Einflüsse bei detektionsfeldabhängigen Messungen beschrieben. Diese sind im normalen Messbetrieb wesentlich geringer jedoch nicht zu vernachlässigen, so dass aus einem gemessenen FPD nur die Linienbreite $\Delta\nu^*$ bestimmt werden kann, die sich aus einem Anteil $\Delta\nu$ der Probe sowie aus denen des Messplatzes und seiner Umgebung $\Delta\nu^+$ zusammensetzt (siehe Gleichung 4.3).

Zur Untersuchung der Einflüsse des Feldgradienten beziehungsweise der von der Umgebung herrührenden Einflüsse auf die Linienbreite des Niedrigfeld-NMR Messplatzes wurden 33 Messzyklen mit je 200 Wiederholungsmessungen für Detektionsfeldstärken von 100 nT bis 50 μ T durchgeführt (siehe Abbildung 4.11). Als Probensubstanz wurde Benzol (C_6H_6) in einer Reinheit von 99% verwendet, da es, im Gegensatz zum Wasser (H_2O) [37], keine Veränderung der Linienbreite im betrachteten Feldbereich aufweisen sollte. Durch diese Vorgehensweise sollten alle auftretenden Abweichungen der Linienbreite von einem konstanten Wert durch Geräteeigenschaften erklärt werden können.

Trotz der bei Benzolmessungen um den Faktor 6,5 geringeren Amplitude im Vergleich zu Messungen von H_2O ist aufgrund des verwendeten Standard-Probenvolumens und der Wiederholungsanzahl der Messsequenzen von 200 das erreichte SNR von etwa 22 ausreichend, um in der Auswertung mit der FPD-Routine stabile Ergebnisse zu erzielen. Lediglich in niedrigeren Detektionsfeldstärken führen Signalanteile der Kammerwand des BMSR-2 zu größeren Unsicherheiten in der Auswertung, wodurch sich die leicht erhöhte Streuung der Datenpunkte in Abbildung 4.11 unterhalb einer Larmorfrequenz von 250 Hz erklärt.

Das Ergebnis zeigt weiterhin eine mit steigender Detektionsfeldstärke ansteigende Linienbreite als eine Überlagerung der spektralen Linie des Benzols mit den Einflüssen des Messsystems bzw. der unmittelbaren Umgebung am Ort des Probenvolumens. Dabei ist der Verlauf der gemessenen Linienbreite mit ansteigender Larmorfrequenz, erst ab einer Larmorfrequenz von etwa 1800 Hz mit der von Körber et al. [32] beschriebenen linearen Abhängigkeit (siehe Abschnitt 4.5) zu erklären. Eine mögliche Ursache dafür liegt an der zu einfachen formalen Beschreibung durch Gleichung 4.4. Die Verrundung im Verlauf der Abhängigkeit der Linienbreite über die Larmorfrequenz kann sie nicht erklären, da sie nicht den tensoriellen Charakter von Magnetfeldgradienten berücksichtigt.

Um eine bessere Vorstellung der Einflüsse von Gradientenfeldern auf die Niedrigfeld-Messungen zu bekommen, wird im Folgenden eine Simulationsrechnung durchgeführt, in der

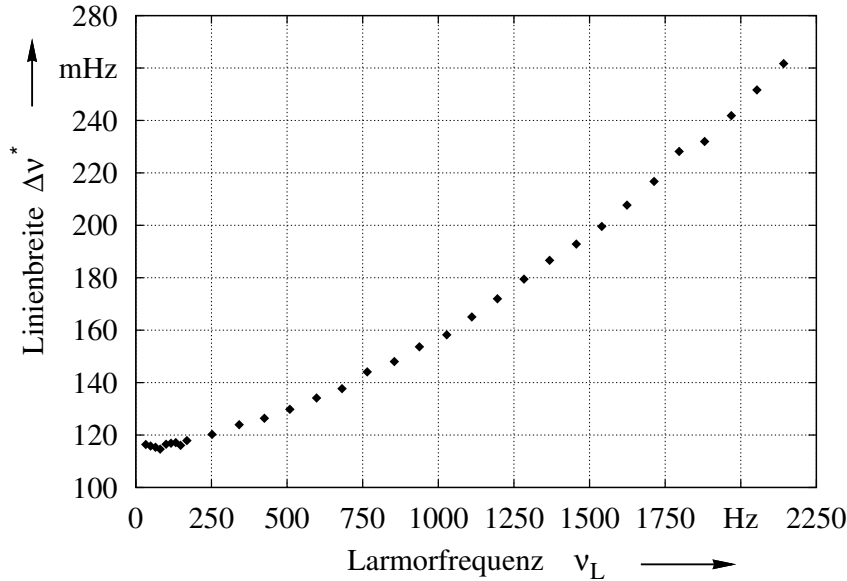


Abbildung 4.11: Messung der Linienbreite einer Benzolprobe mit einer Reinheit von 99% in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz.

bekannte Einflussgrößen berücksichtigt werden.

4.7 Simulation eines Messsignals

4.7.1 Beschreibung der Vorgehensweise

Der zeitliche Verlauf eines typischen Zeitsignales einer Niedrigfeld-NMR Messung einer Wasserprobe ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Das Signal setzt sich aus dem FPD und mindestens zwei e-Funktionen (siehe Abschnitt 4.3) zusammen. Die e-Funktionen können der Relaxation der Kammerwand des magnetischen Abschirmraumes sowie der Relaxation des Kryostaten bzw. der unmittelbaren Umgebung des untersten SQUIDs nach erfolgter Polarisation des Probenvolumens zugeordnet werden. Zur Simulation des FPD bleiben die störenden Einflüsse der Kammerwand und des Kryostaten unberücksichtigt. Der reine FPD lässt sich mit Gleichung 2.11 sowie 2.12 beschreiben.

Das zu messende Probenvolumen hat unterhalb des SQUIDs eine endliche Ausdehnung im Detektionsfeld. Um über dieses Probenvolumen statische und dynamische Magnetfeldgradienten simulieren zu können, bietet es sich an das Volumen in Voxel (Volumenelemente) definierter Größe aufzuteilen (siehe Abbildung 4.13). Da die Signalamplitude mit dem Abstand r mit $1/r^3$ skaliert [47], kann das verwendete Volumen für die Simulationrechnung deutlich reduziert werden, so dass nur die Voxel berücksichtigt werden die dem SQUID am

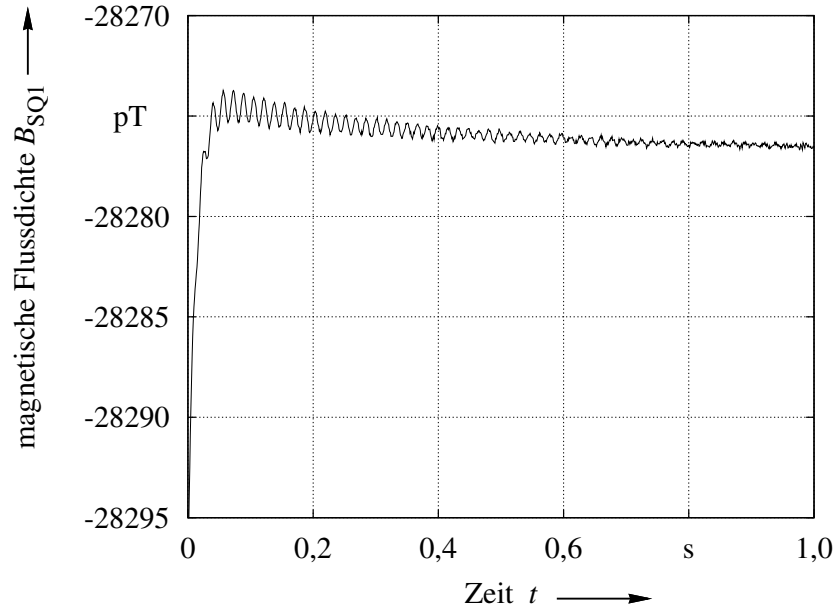


Abbildung 4.12: Gemessener Free Precession Decay (FPD) des SQUIDs Ch1 einer Wasserprobe bei einer Detektionsfeldstärke von $B_{\text{det}} = 100 \text{ nT}$.

nächsten sind.

Obwohl das Probengefäß eine zylindrische Form hat, wurden jedem Voxel (i) ein Ort in kartesischen Koordinaten (\vec{r}_i) in seinem Zentrum zugeordnet, um die für die Simulation notwendige Überlagerung von statischen und dynamischen Magnetfeldgradienten leichter einführen zu können. Als Voxelgröße wurden $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ gewählt, so dass trotz der kartesischen Koordinaten die zylindrische Form der Probe ausreichend nachgebildet werden kann. Durch die Reduktion auf einen Teil des Probenvolumens, der für die Simulationsrechnung verwendet wird, reduziert sich die Anzahl der Voxel von 254 846 auf $N_{\text{voxel}} = 17004$.

Der Koordinatenursprung $[0,0,0]$ ist definiert als das Zentrum des untersten SQUIDs des magnetischen Messsystems. Der kleinste, mögliche Abstand der Probe zum untersten SQUID wird durch den Kalt-zu-Warm Abstand des Kryostaten von $d_{\text{c-w}} \approx 7 \text{ mm}$ festgelegt. Die Berechnung des Detektionsfeldes wurde so durchgeführt, dass sich die Achse der das Detektionfeld erzeugenden Helmholtz-Spule auf der Höhe der Voxel des Probenvolumens befand, die dem SQUID am nächsten sind, so dass die maximal mögliche Homogenität des Magnetfeldes für den Ort der Probe simuliert wurde von dem das SQUID die stärkste Signalamplitude misst.

Die Berechnung des Detektionsfeldes der Helmholtz-Spule erfolgte unter Verwendung eines selbst entwickelten Programms in den Programmierumgebungen LabVIEW sowie MatLab. Die LabVIEW Umgebung wurde für die Bedienoberfläche zur Eingabe und Visualisierung

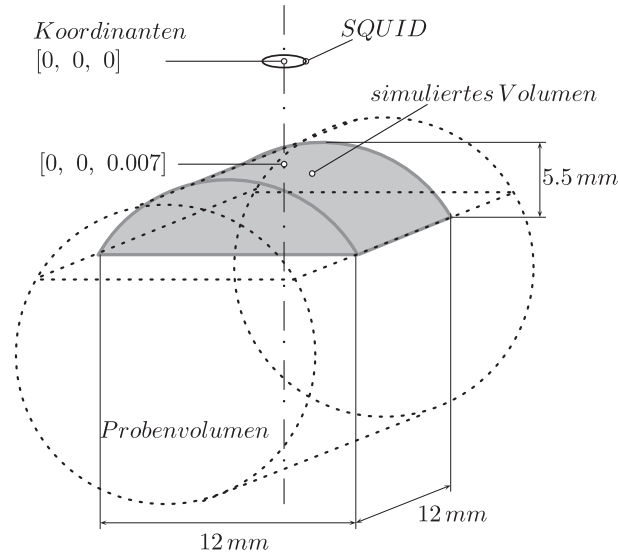


Abbildung 4.13: Zeichnung von der Zuordnung des Koordinatenursprungs zum den Probenvoxeln. Der graue Bereich kennzeichnet die in der Simulation berücksichtigten Voxel des Probenvolumens.

der Parameter verwendet. Zur Berechnung der magnetischen Flussdichten für vorgegebene Koordinaten innerhalb der Detektionsfeldspule kam MatLab zur Verwendung. Das Programm berechnet die magnetische Flussdichte für eine Ortskoordinate \vec{r}_i indem es über definierte Leiterabschnitte einer aus den Parametern Windungszahl, Wicklungslagen, innerer Durchmesser sowie dem Durchmesser des verwendeten Leiters, konfektionierten zylindrischen Spule summiert (siehe Gleichung 3.5). Es können beliebig viele Spulen konfektioniert werden, deren jeweilige Position im Raum durch Verschiebung in jede Raumrichtung (x, y, z) definiert werden kann. Weiterhin kann die Raumrichtung der Spule parametrisiert werden. Für die Berechnung beispielsweise einer Helmholtz-Spule werden die Felder am Ort \vec{r}_i zweier zuvor einzeln berechneten Spule addiert.

4.7.2 Berechnung der Anfangsmagnetisierung

Bei Kenntnis der Polarisationsfeldstärke B_{pol} sowie der Zahl der zu berücksichtigenden Protonen N_p lässt sich das magnetische Moment eines Voxels mit Gleichung 3.3 aus Kapitel 3.2.3 berechnen. Als Ausgangssituation wird zunächst von durch B_{pol} homogen polarisierten Volumenelementen N_{voxel} mit $i = 1 \dots 17004$ in der zuvor definierten Ortsmatrix (\vec{r}_i) ausgegangen, wodurch in diesen jeweils ein magnetisches Moment \vec{M}_i^{start} resultiert.

$$\vec{M}_i^{\text{start}}(\vec{r}, V, B_{\text{pol}}) \quad (4.5)$$

Diese Startmagnetisierung simuliert die Polarisation in Höhe der Gleichgewichtsmagneti-

sierung der Probe, die in Folge einiger zusätzlicher Einflüsse, wie beispielsweise der Dauer der Polarisationsphase, reduziert sein kann. Sie kann als reduzierender Faktor $T(t_{\text{pol}})$ berücksichtigt werden.

Faktoren wie die Inhomogenität des Polarisationsfeldes $\vec{P}_i(\vec{r})$ (auf 1 normiert) bewirken, dass nicht alle Voxel die gleiche Startmagnetisierung erfahren. Weiterhin kann es zu einer Verringerung der durch die Polarisation erwarteten maximal zu messenden Amplitude kommen, wenn die Richtung des Detektionsfeldes im Voxel nicht orthogonal zur SQUID-Ebene liegt. Eine solche Verkippung kann als $D_i(\vec{r}, z)$ (auf 1 normiert) in die Gleichung integriert werden.

$$\vec{M}_i^{\text{red}} = \vec{M}_i^{\text{start}} \cdot T(t_{\text{pol}}) \cdot \vec{P}_i \cdot D_i(z) \quad (4.6)$$

mit

$$D_i(z) = \cos \angle(B_z, \vec{B}_{x,y}) \quad (4.7)$$

4.7.3 Berücksichtigung der Feldinhomogenitäten

Die Feldinhomogenität, die auf das Probenvolumen wirkt kann über $\omega_L = \gamma \cdot B$ im Kosinusterm der Gleichung 2.12 berücksichtigt werden. Lokale Feldänderungen auf das Voxel summieren sich vektoriell und wirken auf die Larmorfrequenz als Betrag. Die einzelnen Feldeinflüsse setzen sich zusammen aus Einflüssen der relativen Inhomogenität der Detektionsfeldspule (index α), statischen und/oder dynamischen Restfeldgradienten erster Ordnung (index β) sowie Termen höherer Ordnung (index $\beta+$). Auch das zeitlich variierende Magnetfeld der Kammerwand des BMSR-2 (index $BMSR$) und des verwendeten Kryostaten (index $Cryo$) lässt sich in $\vec{B}_i^{\text{ges}}(t)$ berücksichtigen.

$$\vec{B}_i^{\text{ges}}(t) = \vec{B}_i^{\alpha} + \vec{B}_i^{\beta}(t) + \vec{B}_i^{\beta+}(t) + \vec{B}_i^{\text{BMSR}}(t) + \vec{B}_i^{\text{Cryo}}(t) \quad (4.8)$$

Das bedeutet, dass sich für vorhandene Feldinhomogenitäten über das Probenvolumen für jedes Voxel eine individuelle Larmorfrequenz ergibt.

4.7.4 Simulation der Voxelmagnetisierung unter Berücksichtigung aller Einflussgrößen

Das Ergebnis der Berücksichtigung aller oben beschriebener Einflüsse ist eine Matrix aus den berechneten Magnetisierungen jedes Voxels des simulierten Probenvolumens über die Zeit t , mit

$$M_i^{\text{res}}(t) = \vec{M}_i^{\text{red}} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot \cos(\gamma \cdot |\vec{B}_i^{\text{ges}}| \cdot t + \varphi). \quad (4.9)$$

Hierbei entspricht die Larmorfrequenz:

$$\nu_L = \left| \vec{B}_i^{\text{ges}} \right| \cdot \frac{\gamma}{2\pi} \quad (4.10)$$

Der Dämpfungsterm aus Gleichung 4.9 ($e^{-\frac{t}{T_2}}$) wird durch die konstante T_2 festgelegt. Aus dem FPD ermittelte kürzere T_2^* -Zeiten resultieren aus Feldinhomogenitäten über das Probenvolumen der in Gleichung 4.8 beschriebenen vektoriellen Überlagerung der Magnetfelder in jedem Voxel.

4.7.5 Berücksichtigung der geometrischen Abhängigkeit zwischen SQUID und Probenvolumen

Bedingt durch den Kalt-zu-Warm Abstand des verwendeten Kryostaten hat das Probenvolumen einen Mindestabstand zum untersten SQUID von etwa 7 mm in z-Richtung. Zudem hat das Probenvolumen eine endliche Ausdehnung unterhalb des SQUIDs in allen Raumrichtungen, so dass ausgehend von einer homogenen Magnetisierung eines jeden Voxels eine entsprechend seiner geometrischen Abhängigkeit gewichtete magnetische Flussdichte im SQUID resultiert. Diese geometrische Abhängigkeit lässt sich mit der Dipolgleichung 3.1 aus Kapitel 3.2.2 berücksichtigen. Die z-Komponente der Summe (siehe Gleichung 4.12) der mit Gleichung 4.11 berechneten magnetischen Flussdichten ergibt die abgeschätzte maximale magnetische Flussdichte B_{SQ} im Sensor für einen Zeitpunkt t .

Die feldempfindliche Fläche des SQUIDs sowie eine mögliche Verkipfung des Sensors aus der xy-Ebene bleibt in der Simulation unberücksichtigt. Eine genaue Untersuchung der relativen Abweichungen von einer präziseren und damit rechenintensiveren Betrachtung sind in der Promotionsarbeit von Dr.-Ing. Martin Burghoff [14] beschrieben. In ihr sind für einen SQUID-Sensor mit einer pickup-loop mit einem Durchmesser von 10 mm für einen Bereich von 10 mm bis 30 mm aus der Sensormitte und einen Abstand von 10 mm, relative Abweichungen von 1,9% bis maximal 8% angeführt.

Für die magnetische Flussdichte im SQUID ergibt sich für ein Voxel bzw. für die Summe aller Voxel:

$$B_i^{\text{SQ}}(t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3 [M_i^{\text{res}}(t) \vec{r}_i] \vec{r}_i}{|\vec{r}_i|^5} - \frac{M_i^{\text{res}}(t)}{|\vec{r}_i|^3} \right) \quad (4.11)$$

$$B_{\text{SQ}}(t) = \sum_{i=1}^{N_{\text{voxel}}} B_i^{\text{SQUID}}(t) \quad (4.12)$$

Die Berechnung der magnetischen Flussdichten im SQUID für alle Zeitpunkte einer diskre-

ten Signalerfassung mit einer Abtastfrequenz f_s , über eine Messzeit T ergibt einen FPD, bei dem eine Reihe Einfluss nehmender Faktoren einer Niedrigfeld-MR Messung berücksichtigt werden können. Dabei handelt es sich bei diesen Faktoren wie beispielsweise die relative Inhomogenität der Detektionsfeldspulen α , um Einflüsse des Messsystems. Durch Vergleich der simulierten Daten mit den Messdaten kann damit auf die Größenordnungen der gerätebedingten Einflüsse geschlossen werden (siehe Abschnitt 4.5). Abbildung

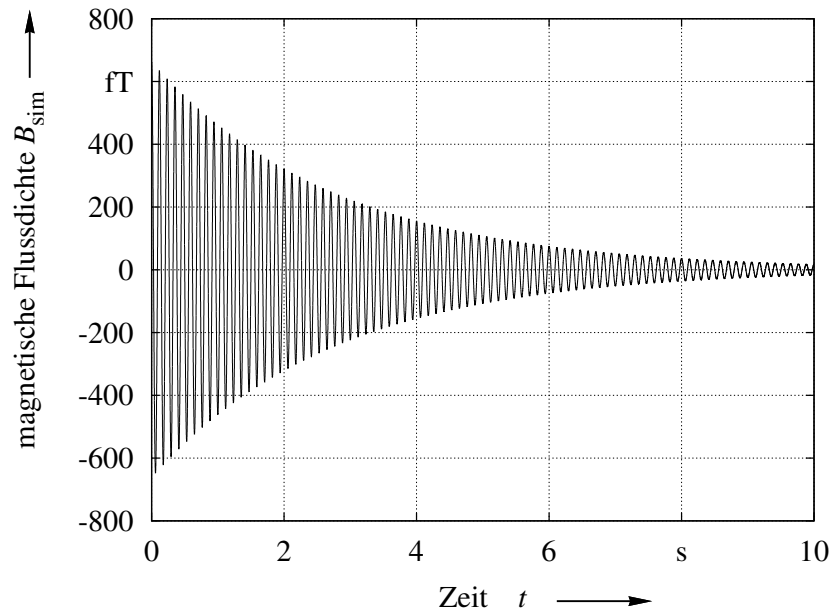


Abbildung 4.14: Simulierter FPD bei einer Detektionsfeldstärke von 200 nT und einer angenommenen Anfangsmagnetisierung von $M_z(t=0)$ von $1,1 \text{ pAm}^2$.

4.14 zeigt exemplarisch einen simulierten FPD für eine Detektionsfeldstärke von 200 nT. Als Probensubstanz wurde Benzol mit einer T_2 -Relaxationszeit von 2,77 s simuliert. Die Auswertung der simulierten FPDs wurde mit Hilfe der simulierten Abkühlung aus dem Abschnitt 3.7.2 durchgeführt.

4.7.6 Durchführung Simulationsrechnung für Benzol

Im Abschnitt 4.7 wurde die Rechnung zur Simulation einer Niedrigfeld-Messung beschrieben. Zur Simulation der Abhängigkeit der Linienbreite über die Larmorfrequenz wäre idealerweise eine FIT-Berechnung über das Probenvolumen sinnvoll, die aufgrund der enormen Rechenzeit für jeden Datenpunkt der Abhängigkeit nicht durchgeführt wurde. Vielmehr wurde versucht, iterativ eine Annäherung an den Verlauf der Benzolmessungen aus Abschnitt 4.6 zu erzielen. Die verwendete Detektionsfeldspule hat eine relative Feldinhomogenität von $\alpha = 70 \text{ ppm}$ und einen über das Probenvolumen angenommenen Restfeldgradienten von 85 pT/cm in x-Richtung, der die Remanenz der verwendeten Polarisationsfeldspule nachbilden soll. Ein Einfluss wurde in der Simulation nicht berücksichtigt. Die Berechnung

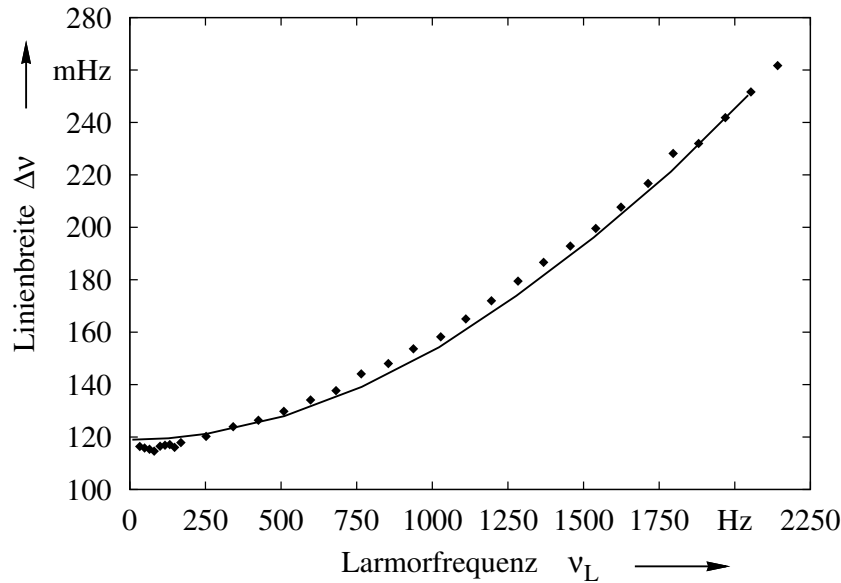


Abbildung 4.15: Messdaten einer Benzolmessung (♦) mit einer durchgeführten Simulationsrechnung (-).

bezieht sich auf feste Ortskoordinaten für die Simulation einer flüssigen Probensubstanz. In Flüssigkeiten sorgt jedoch die Brown'sche Molekularbewegung für einen zeitabhängigen Austausch Signal tragender Protonen im beobachteten Volumen. Dieser Austausch ist von der Temperatur sowie der Viskosität der untersuchten Probensubstanz abhängig. Diese bestimmen die Rate mit der ein Austausch zwischen benachbarten Volumenelementen erfolgt, wodurch es zu einer Ausmischung der auftretenden Frequenzen jedes einzelnen Voxels kommt. Je nach mittlerer freier Weglänge des durch die Brown'sche Molekularbewegung forcierten Protonenweges führt dieser Effekt in einem Fourier-Spektrum zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Verschmälerung der zu beobachtenden Linienbreite, die in der Literatur unter dem Begriff Bewegungsverschmälerung (engl.: motional narrowing) beschrieben [29] wird. Für Flüssigkeiten findet sich in der Literatur [48] eine mittlere freie Weglänge für Benzol von etwa 0,5 nm.

Diesen Effekt in der Simulation zu berücksichtigen und durch entsprechende Messungen mit dem System zu untermauern wurde aufgrund der Komplexität des Zusammenhanges nicht weiter berücksichtigt. Um dennoch die Simulation an die durchgeführten Messungen anzunähern, wurde die Verschmälerung der Linienbreite durch eine um den Faktor 3,7 über den theoretisch möglichen Wert hinausgehende relative Homogenität einer Helmholtzspule erreicht. Abbildung 4.15 zeigt den berechneten Verlauf der Simulation sowie die ermittelten Linienbreiten der Niedrigfeld NMR-Messung einer Benzolprobe.

4.7.7 Erkenntnisse aus der Simulation

Die Simulationsrechnung beschreibt den verrundeten Verlauf der Abhängigkeit der Linienbreite einer Benzolprobe über die Larmorfrequenz, wenn man von der Korrektur der relativen Inhomogenität absieht. Der Bereich zu kleinen Larmorfrequenzen bzw. Detektionsfeldstärken wird von den statischen Feldinhomogenitäten über das Probenvolumen beeinflusst. Dieser Bereich lässt sich nur schwer annähern, da die Lösung nicht eindeutig ausfallen kann. Es gibt eine Reihe von Feldkonfigurationen über das Probenvolumen, die die gleichen Auswirkungen auf die Linienverbreiterung im Signal hervorrufen würden. Um den statischen Restfeldgradienten der über das Probenvolumen wirkt dennoch abzuschätzen, könnte man den in der Simulationsrechnung berücksichtigten Gradienten annehmen. Dieser hätte aufgrund der zusätzlich auftretenden und in der Simulation nicht berücksichtigten dynamischen Restfeldgradienten über das Probenvolumen (durch die Kammerwand des BMSR-2, den verwendeten Polarisationspulen sowie des Kryostaten) nur Gültigkeit für einen Messaufbau, für einen Parametersatz der Einstellungen des Messsystems sowie für einen festgelegten Parametersatz für die Auswertung beispielsweise mit der FPD-Routine.

Der Bereich zu höheren Larmorfrequenzen ist von Feldinhomogenitäten über das Probenvolumen dominiert, die relativ mit der Detektionsfeldstärke zunehmen. Wenn die insgesamt auftretenden relativen Inhomogenitäten bei der Messung einer Wasserprobe etwa 10^{-4} überschreiten, geht die Inhomogenität linear als Faktor in die resultierenden Linienbreiten ein und kann annähernd durch die Gleichung 4.4 beschrieben werden. Unterhalb von 10^{-4} geht diese Abhängigkeit in einen nichtlinearen Verlauf über, wie in durchgeführten Simulationsrechnungen gefunden wurde. In der Simulation wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass ein linearer Magnetfeldgradient $\Delta B/B$ über das Probenvolumen wirkt. In diesem Fall, sind lediglich die minimal und die maximal über das Probenvolumen auftretende Larmorfrequenz mit der Differenz $\Delta\nu_L$ zu berücksichtigen. Zur Simulation der Wirkung dieser Frequenzdifferenz auf die Linienbreite wurden eine Anzahl N FPDs berechnet, die sich um $\Delta\nu_L/N$ in ihrer Larmorfrequenz unterscheiden. Die Summation der FPDs simuliert das Messsignal, das mit der FPD-Routine ausgewertet wurde. Für die in dieser Arbeit gezeigte Messung (siehe Kapitel 5, Abbildung 5.2) der Linienbreite über die Larmorfrequenz einer zu 0,05% mit ^{17}O angereicherten Wasserprobe konnte mit dieser Vorgehensweise eine nichtlineare Abhängigkeit der Linienverbreiterung durch den Feldgradienten gefunden werden. Dieser lässt sich mit einem Polynom 2ter Ordnung beschreiben, bei dem die gefunden Koeffizienten jedoch so klein sind, dass im Wesentlichen der quadratische Term wirksam wird.

Die nachfolgend gezeigten Messdaten im Kapitel 5 wurden aufgrund der Komplexität der Wirkungsweise von Feldinhomogenitäten auf das Messergebnis sowie hinsichtlich der geräteseitigen Einflüsse nicht korrigiert. Lediglich im Abschnitt 5.3 wurde in oben beschriebener

Weise der Versuch unternommen, die auftretenden relativen Inhomogenitäten zu berücksichtigen, um im Weiteren ein bisher in der Literatur nicht beschriebenes Verhalten des Wassers phänomenologisch zu beschreiben.

5 Messung der kernmagnetischen Resonanz von H_2O

5.1 Methodik

Die Motivation für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen lieferten die frühen Arbeiten (1972-1980) durch Graf et al. [26] und Noack [39][40], in denen Messungen zur Dispersion der T_1 -Relaxation von destilliertem Wasser durchgeführt und beschrieben wurden. Diese Arbeiten dienten der quantitativen Analyse der magnetischen Relaxation als Funktion der Magnetfeldstärke bzw. der Larmorfrequenz über einen möglichst großen Temperaturbereich. Noack beschreibt den zu Grunde liegenden Gedanken in [39] anhand einer Energiebilanz.

Zitat:

„Da die Gleichgewichtseinstellung der kernmagnetischen Dipolmomente einer zu untersuchenden Substanz auf die in einem Magnetfeld möglichen Zeemannniveaus durch die Fluktuationen der Trägerkerne hervorgerufen wird und in der Regel jeder Dipolübergang mit Entzug oder Abgabe eines zum Energiesprung passenden Phonons aus dem molekularen Wärmereservoir verbunden sein muss, spiegelt die Relaxation in unterschiedlichen Magnetfeldern, der veränderten Zeemannenergie entsprechend, verschiedene spektrale Komponenten der Molekülbewegung wieder. Die Variation der Feldstärke bzw. der zugehörigen Kernspinlarmorfrequenz wirkt also, im Bereich der realisierbaren Zeemannniveaus, als Diskriminator auf das Energiespektrum des relevanten Bewegungsprozesses, der sich demzufolge aus der Frequenzabhängigkeit (Dispersion) der magnetischen Relaxationsraten herauslesen lassen sollte.“

Als messtechnische Basis diente Graf et al. ein Hochfeld-Spektrometer [40], mit dem mit Hilfe von Field-Cycling Techniken die Abhängigkeit der T_1 -Relaxationszeitkonstanten von der Detektionsfeldstärke von destilliertem Wasser gemessen wurde. Die Proben hatten einen natürlichen Gehalt des Sauerstoffisotopes ^{17}O von 0,037% und einen neutralen pH-Wert von $\text{pH} = 7$. Ziel ihrer Untersuchungen war es, die Protonen-Austauschzeiten τ_e ihrer Wasserproben für unterschiedliche Temperaturen zu ermitteln und damit die Leistungsfä-

higkeit ihrer speziellen Messtechnik zu untermauern.

Die gezeigten Messergebnisse lieferten eine stufenähnlich abfallende T_1 -Relaxationszeitkonstante für Frequenzen unterhalb von etwa 5000 Hz, die ab etwa 100 Hz ein Minimum erreicht, auf dessen Wert es bis zur kleinsten messbaren Frequenz ihres Systems von 40 Hz bleibt. Die relative Abnahme der Zeitkonstanten verringerte sich mit steigender Temperatur des Probenvolumens und betrug je nach Probertemperatur zwischen 20% und 30%. Gleichzeitig war mit steigender Temperatur auch eine von der Larmorfrequenz unabhängige Verschiebung der T_1 -Relaxationszeitkonstanten zu größeren Werten hin zu beobachten, wobei sich das Frequenzintervall, in dem die Dispersion erfolgte, zu höheren Larmorfrequenzen verschob. Mit der ihnen zur Verfügung stehenden neuen Messtechnik konnten sie für die Messung der T_1 -Zeitkonstanten in sehr niedrige Magnetfeldbereiche bis etwa $1\text{ }\mu\text{T}$ vordringen. Die Messung der T_2 -Relaxationszeitkonstanten für Frequenzen unterhalb von 100 Hz bei Raumtemperatur konnte aufgrund der zu großen relativen Inhomogenität des Messsystems nicht durchgeführt werden. Aus theoretischen Betrachtungen nach Abragam [2] sowie ihren Ergebnissen aus den T_1 -Messungen haben sie auch für die T_2 -Relaxationszeitkonstante auf ein Dispersionsverhalten geschlossen, das ebenfalls bei Larmorfrequenzen unterhalb von 5000 Hz auftreten sollte und haben hierfür eine relative Änderung der T_2 -Zeitkonstanten von etwa 18% prognostiziert.

Die ersten Messungen zur T_2 -Relaxation von Wasser erschienen 1960 in „The Journal of Chemical Physics“ von S. Meiboom [37] und waren Graf et al. bekannt. In Meibooms Arbeit mit dem Thema „Nuclear Magnetic Resonance Study of the Proton Transfer in Water“ werden Messungen der T_2 -Relaxationsraten ($1/T_2$) in flüssigem Wasser beschrieben. Auch diese Arbeiten, die sich mit der molekularen Strukturanalyse befassten, wurden mit einem Hochfeldspektrometer durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die T_2 -Relaxationsrate mit dem pH-Wert des untersuchten Wassers ändert. Meiboom stellte weiterhin fest, dass die im Wasser gelöste Konzentration des Sauerstoffisotopes ^{17}O Einfluss auf die T_2 -Relaxationsrate hat.

Ziel der durchgeführten Experimente

Mit der in dieser Arbeit beschriebenen Messtechnik sollte der physikalische Charakter des Wassers speziell für die T_2 -Relaxationszeit in sehr kleinen Magnetfeldbereichen untersucht werden, um ein Verständnis für die niederfrequente molekulare Dynamik von Wasser zu erlangen. In den folgenden Abschnitten werden die dafür durchgeführten Experimente zur Dispersion, Anreicherung des Wassers mit ^{17}O sowie die Abhängigkeit vom pH-Wert des Wassers näher beschrieben. Dabei wird sich im Folgenden auf die Beschreibung der Zusammenhänge als Veränderung der Linienbreite mit der Larmorfrequenz beschränkt, wie sie durch Fouriertransformation des Zeitsignals in einem Frequenzspektrum ausgewer-

tet werden können. Die Linienbreite $\Delta\nu^*$ ist mit der T_2^* -Relaxationszeitkonstanten durch Gleichung 3.12 aus Abschnitt 3.7 formell verbunden, so dass die Vergleichbarkeit mit den veröffentlichten Daten von Meiboom und Graf et al. jederzeit gegeben ist.

Untersuchungen zur Dispersion der Linienbreite

Für die Untersuchung der Dispersion der Linienbreite einer Wasserprobe, also deren Veränderung mit der Detektionsfeldstärke bzw. Larmorfrequenz, wurde das Messsystem im BMSR-2 wie in Kapitel 3.6 beschrieben eingerichtet. Es wurden für unterschiedliche Detektionsfeldstärken von 100 nT bis 50 μ T jeweils 200 Messsequenzen mit Hilfe der automatisierten Messung durchgeführt. Als Probensubstanzen kamen Leitungswasser der Berliner Wasserversorgung sowie Wasserproben von zwei verschiedenen Herstellern, die für die Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) hergestellt werden, zur Verwendung. Die HPLC-Wasser sind beide nach EN-ISO-Norm 3696 der Qualität 1 spezifiziert und damit für Zitat: „*anspruchsvollste analytische Anforderungen*“ geeignet [1]. Sie unterscheiden sich, nach den Angaben der Datenblätter des jeweiligen Herstellers, lediglich in den garantierten spezifischen Leitfähigkeiten zum Zeitpunkt der Herstellung. Diese beträgt für LiChrosolv $\leq 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ und für Rotisolv $\leq 0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$. In der praktischen Anwendung ist dieser Parameter jedoch eher von nachrangiger Bedeutung, da allein bei Kontakt mit dem in der Luft enthaltenen Kohlendioxid CO_2 sich bereits die spezifische Leitfähigkeit auf einen Wert von etwa $3,6 \mu\text{S}/\text{cm}$ erhöht. Noch empfindlicher reagiert der pH-Wert, der sich bei einem Eintrag von 1 mg/l CO_2 von pH = 7,0 auf pH = 5,5 verschiebt [4].

Die Auswertung der Messsequenzen wurde mittels FPD-Routine (siehe Abschnitt 3.7.2) durchgeführt. Die Darstellung erfolgte in Linienbreiten über die Larmorfrequenz.

¹⁷O-Anreicherung

Ob die Anreicherung von Wasser mit dem Sauerstoffisotop ¹⁷O ähnliche Auswirkungen auf die Dispersion der Linienbreite wie auf die der T_1 -Relaxation aus den Experimenten von Graf et al. hat, sollte in diesem Experiment untersucht werden. Dazu wurde das Wasser des Herstellers Roth (Rotisolv®) verwendet, bei dem in zuvor durchgeführten Messungen eine Veränderung der Linienbreite mit der Larmorfrequenz beobachtet werden konnte. Von der in H_2O vorkommenden natürlichen Häufigkeit des Sauerstoffisotopes ¹⁷O von 0,037% ausgehend, wurden mit Hilfe von 250 mg eines auf 25,2 % ¹⁷O-Gehalt angereicherten Wassers der Firma CAMPRO Scientific, drei Proben mit einem ¹⁷O-Gehalt von 0,05 %, 0,10 % und 0,20 % hergestellt. Die zum Erreichen der angestrebten Konzentrationen in den Standard-Probengefäßen benötigten Mengen des angereicherten Wassers wurden über die prozentualen Anteile an ¹⁷O bezogen auf das jeweilige Gesamtgewicht errechnet. Mit Hilfe einer in

einem Bereich von 0,5 - 10 µl Volumen einstellbaren Pipette des Herstellers Eppendorf und einer Feinwaage des Herstellers Shimadzu, Typ AUW 120 mit einem Wägebereich 120 g bis 10 mg ±1 mg wurden zuvor berechnete Gewichtsanteile von 13 mg, 63 mg und 163 mg des angereicherten Wassers in die verwendeten Standardgefäße abgefüllt. Im Anschluß wurden die Probengefäße mit Rotisolv so aufgefüllt, dass nach dem Verschließen mit einem Schraubdeckel möglichst wenig Luft im Gefäß verblieb und damit für die Messungen keine Luftbläschen den Abstand zwischen dem untersten SQUID und der Probensubstanz zusätzlich vergrößerten. Die Messungen des gesamten Experimentes erfolgten automatisiert in einem Messaufbau, in dem nach jeweils 14 Stunden die Probe gewechselt wurde. Die Auswertung und Darstellung erfolgte wie im Abschnitt 5.1 beschrieben.

pH-Wert abhängige Messungen

In einem weiteren Experiment sind die Abhängigkeit der Linienbreite vom pH-Wert einer Wasserprobe untersucht worden. Der pH-Wert beschreibt das Verhältnis der Konzentrationen KH^+ und KOH^- der in Wasser (H₂O) ablaufenden Reaktion.



Der Bereich des pH-Wertes ist definiert von 1 bis 14, als negativer Logarithmus zur Basis 10 der Konzentration KH^+ der Wasserstoffionen H_3O^+ . Bei einem Wert von $\text{pH} = 7$ ist die Konzentration zwischen H_3O^+ und OH^- im Gleichgewicht. Für eine geringere Konzentration der H_3O^+ -Ionen ($\text{pH} < 7$) wird die Lösung als sauer bezeichnet, bei erhöhter Konzentration ($\text{pH} > 7$) ist sie basisch.

Als Ausgangssubstanz für dieses Experiment wurde das Wasser für die Chromatographie HPLC der Firma Merck mit dem Handelsnamen LiChrosolv[®] mit einem gemessenen pH-Wert von 9,68 verwendet. Von diesem pH-Wert ausgehend wurde zunächst durch Zugabe geringer Mengen 1 molarer Salzsäure (HCl) der pH-Wert von 4,5 in einer Startlösung eingestellt. Die Überprüfung während der Einstellung des pH-Wertes in den jeweiligen Probengefäßen erfolgte mit einem pH-Meter der Fa. HANNA-*instruments* mit einer Genauigkeit von ±0,2 pH. Durch Verdünnung der Startlösung mit Natronlauge (NaOH) wurden insgesamt 12 Proben mit ansteigenden pH-Werten bis zu einem pH-Wert von 9,54 angefertigt.

Im Vordergrund stand die Messung der Auswirkung des pH-Wertes einer Wasserprobe auf die Dispersion. Diese sollte mit der Struktur verglichen werden, die in der Arbeit von Meiboom [37] für eine mit 0,2% ¹⁷O angereicherte Wasserprobe gezeigt wurde.

Für die Messungen wurde der Standardaufbau des Messsystems im BMSR-2 durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit dem Lorentz-FIT, durch Angleichen einer Lorentz-Funktion an die spektrale Linie im Frequenzspektrum einer Messung. Die Darstellung für die pH-

Wert Abhängigkeit der Dispersion erfolgte als Linienbreite über die Larmorfrequenz.

5.2 Beschreibung der Ergebnisse

Messergebnisse zur Dispersion der Linienbreite

Die Auswertungen zur Messung der Dispersion der Wasserproben (Abbildung 5.1) zeigen für Leitungswasser eine Dispersion der Linienbreite zwischen 100 Hz und 500 Hz. Oberhalb von 500 Hz ist die Zunahme der Linienbreite mit der Larmorfrequenz durch die relative Inhomogenität des Detektionsfeldes zu erklären. Die Dispersion tritt in einem vergleichbaren Frequenzbereich wie die T_1 Messungen von Graf et al. auf. Die gemessene relative Änderung der Linienbreite beträgt etwa 7% und liegt damit unterhalb der von Graf et al. gemachten Prognose. Zusätzlich ist im niederfrequenten Anteil der ausgewerteten Daten

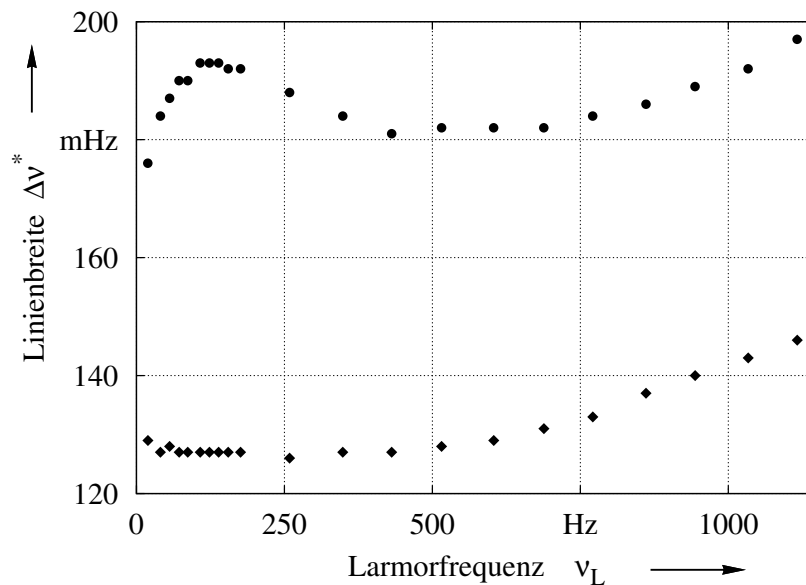


Abbildung 5.1: Messung der Linienbreiten in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz.

- Leitungswasser (pH-Wert $\approx 7,70$); ♦ LiChrosolv (pH-Wert $\approx 9,68$).

für das Leitungswasser ein Effekt zu beobachten, der den messtechnischen Möglichkeiten von Graf et al. unzugänglich war. Entgegen ihrer formellen Beschreibung eines linearen Verlaufes der von ihnen gemessenen T_1 -Zeitkonstanten außerhalb des Bereiches der Dispersion und dem Übertragen dieses Verhaltens auf die T_2 -Zeitkonstante, ist in den Messergebnissen des Niedrigfeld-NMR Messplatzes für die untersuchten Linienbreiten $\Delta\nu^*$ eine Art Resonanz zu beobachten. Die Dispersion findet tatsächlich im prognostizierten Frequenzbereich statt, nähert sich aber bei kleiner werdenden Larmorfrequenzen nach dem Durchlaufen eines Maximums wieder einer Linienbreite, die schmäler ausfällt als die Linienbreite, die

für höhere Larmorfrequenzen gemessen wurde.

Demgegenüber zeigt LiChrosolv keine Dispersion sowie eine gegenüber dem Leitungswasser um etwa 50 mHz schmalere ausfallende Linienbreite für den untersuchten Larmorfrequenzbereich. Wenn man die Untersuchungen von Meiboom einbezieht könnte dies an dem pH-Wert von 9,68 der LiChrosolv-Probe liegen. Die Veränderung des pH-Wertes zeigt in den Messungen von Meiboom einen deutlichen Effekt, so dass möglicherweise für pH-Werte im Bereich $\text{pH} \lesssim 5$ bzw. $\text{pH} \gtrsim 9,5$ keine Dispersion mehr zu beobachten ist.

^{17}O -Anreicherung

Die Auswertungen der Messungen der mit dem Sauerstoffisotop ^{17}O angereicherten Wasserproben (Rotisolv[®]) in Abbildung 5.2 zeigen zum einen eine Verbreiterung der spektralen Linien mit steigender ^{17}O -Konzentration, zum anderen eine Verstärkung der Dispersion durch eine erhöhte Differenz zwischen maximaler und minimaler Linienbreite einer Probe für erhöhte ^{17}O Konzentrationen. Dabei ist die relative Menge des gelösten, paramagne-

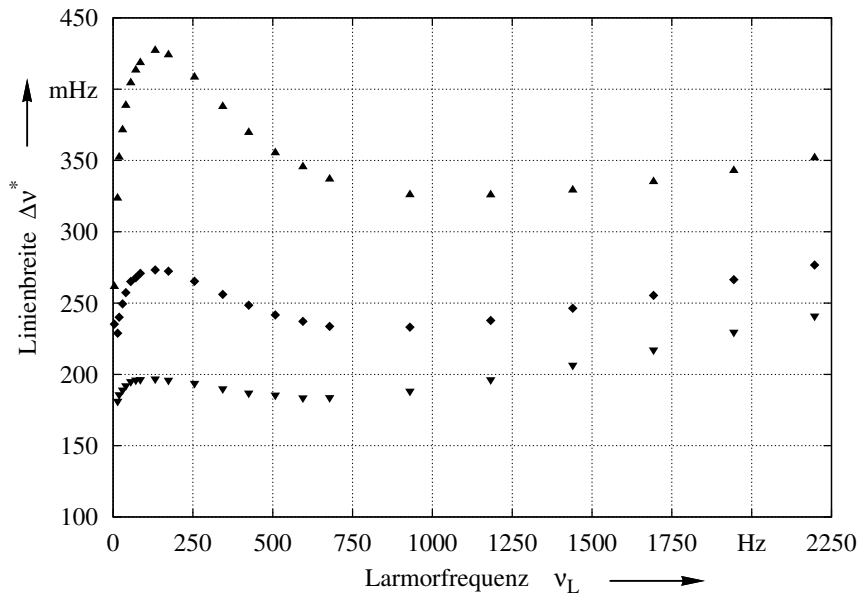


Abbildung 5.2: Einfluss der ^{17}O -Konzentration auf die Dispersion von Wasser bei pH 7. 0,05% ^{17}O (\blacktriangledown), 0,10% ^{17}O (\blacklozenge) und 0,20% ^{17}O (\bullet).

tischen ^{17}O nahezu proportional zur Verbreiterung der Linie. Unabhängig von der ^{17}O -Konzentration werden die Linienbreiten zu sehr kleinen Larmorfrequenzen wieder schmalere. Im Fall der mit 0,2% ^{17}O angereicherten Probe verschmälert sich die Linienbreite auf bis zu 260 mHz weit unterhalb der bei etwa 1000 Hz gemessenen Linienbreite von 325 mHz.

pH-Werte

In den Messungen zur Dispersion wurde schon die Abhängigkeit der Relaxationszeitkonstanten vom pH-Wert des Wassers angeführt. Um diese Fragestellung näher zu untersuchen, sind die nachfolgenden experimentellen Ergebnisse entstanden. Die Messergebnisse zur Veränderung der Dispersion mit dem pH-Wert zeigen die Abbildungen 5.3 und 5.4. In diesen Messungen einer LiChrosolv®-Probe wurden die pH-Werte zwischen $\text{pH} = 5,12$ und $\text{pH} = 9,54$ variiert.

Abbildung 5.3 zeigt die starke pH-Wert Abhängigkeit der Dispersion, mit einer auffälligen Struktur über den variierenden pH-Wert. Bei pH-Werten $\text{pH} \lesssim 5$ und $\text{pH} \gtrsim 9$ ist die Dispersion zumindest für Proben mit der natürlich vorkommenden Konzentration an ^{17}O von 0,037% nicht mehr zu beobachten. Abbildung 5.4 beschränkt sich auf die Abhängigkeit der

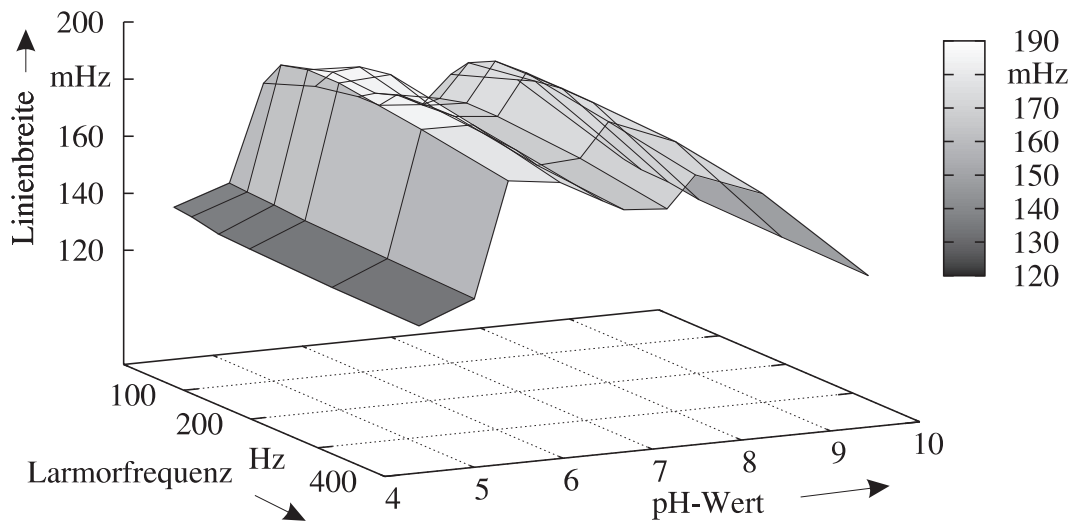


Abbildung 5.3: Dispersion der Linienbreite in Abhängigkeit vom pH-Wert

Linienbreite vom pH-Wert bei einer Larmorfrequenz von etwa 131 Hz. Bei dieser Larmorfrequenz lässt sich die Abhängigkeit vom pH-Wert zum einen besonders gut beobachten, zum anderen ermöglicht sie den direkten Vergleich mit den Ergebnissen von Meiboom [37]. Es ist eine deutliche Veränderung der Linienbreite mit dem pH-Wert zu erkennen in der ein erstes Maximum von $\Delta\nu^* = 187 \text{ mHz}$ bei etwa $\text{pH} = 6$ auftritt. Im weiteren Verlauf sinkt die Linienbreite für den physiologischen Bereich um $\text{pH} = 7$ leicht auf $\Delta\nu^* = 169 \text{ mHz}$ ab, um bei $\text{pH} = 7,8$ ein weiteres Maximum von $\Delta\nu^* = 183 \text{ mHz}$ zu bilden. Unterhalb von $\text{pH} \approx 5$ und oberhalb eines pH-Wertes von etwa 9 finden sich deutlich schmalere Linienbreiten von $\Delta\nu^* = 131 \text{ mHz}$.

Ein ähnlicher Verlauf wurde auch von Meiboom [37] gefunden. Der Unterschied zwischen beiden Messungen liegt in der Konzentration an gelöstem ^{17}O . Waren bei Meiboom etwa 0,2% ^{17}O -Anreicherung notwendig um diese Struktur zu beobachten, ist für den

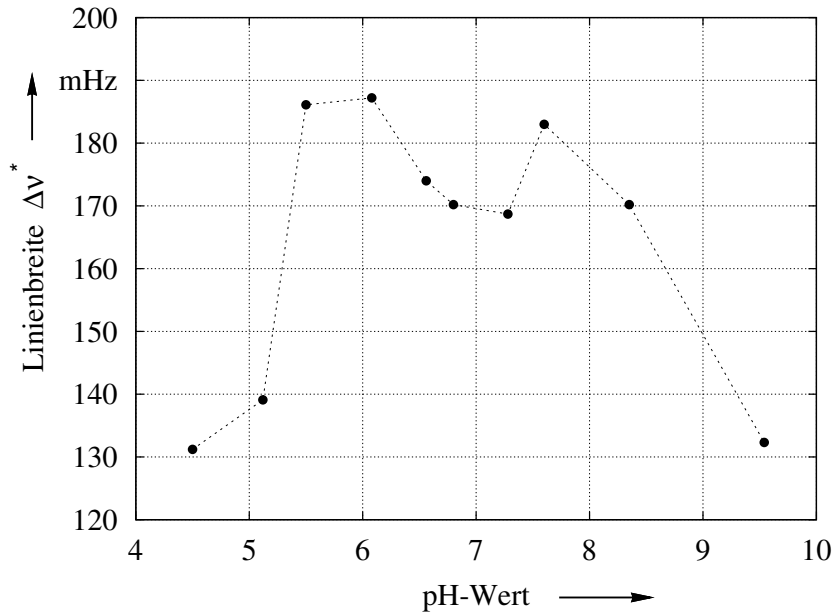


Abbildung 5.4: Veränderung der Linienbreiten mit sich änderndem pH-Wert einer Rotisolv-Probe in einem Detektionsfeld von $\approx 2 \mu\text{T}$.

Niedrigfeld-NMR Messplatz die natürliche Häufigkeit des Sauerstoffisotopes von 0,037% ausreichend.

5.3 Diskussion der Ergebnisse zur kernmagnetischen Resonanz

Fasst man die Ergebnisse aus den Experimenten zur Dispersion, der ^{17}O -Anreicherung und den Messungen von Proben mit unterschiedlichem pH-Wert zusammen, ergeben sich eine Reihe von Abhängigkeiten. So tritt die Dispersion bei den gemessenen Proben nur dann auf, wenn der pH-Wert in einem Bereich zwischen $5 \leq \text{pH} \leq 9$ liegt. Weiterhin zeigt sich ein Larmorfrequenzbereich bei dem die Resonanz der Rotisolv-Probe in Abbildung 5.3 ein Maximum von $\Delta\nu^* = 183 \text{ mHz}$ bei einer Larmorfrequenz von etwa 131 Hz hat, so dass sich dort die pH-Abhängigkeit am leichtesten beobachten lässt.

Die Messung der Rotisolv-Probe mit natürlichem Gehalt des Sauerstoffisotopes ^{17}O von 0,037% lässt sich mit den von Meiboom gezeigten Messungen zur pH-Abhängigkeit vergleichen. Die charakteristische Struktur war bei den Messungen von Meiboom jedoch erst für eine Probe mit einem angereicherten ^{17}O -Gehalt von 0,2% zu erkennen.

Die Prognosen von Graf et al. hinsichtlich einer zu erwartenden relativen Änderung der T_2 -Zeitkonstanten mit der Larmorfrequenz von 18% konnte nicht direkt beobachtet werden. In

den Messdaten ist die relative, linienverbreiternde Wirkung der auftretenden Feldinhomogenitäten nicht berücksichtigt. Dennoch sollte dies nicht ausreichen, um die verbleibende Differenz von etwa 10% zu erklären.

Das pH-Wert abhängige Auftreten der Dispersion lässt sich anschaulich beschreiben, wenn man sich diese als Überlagerung zweier Linien in einem Frequenzspektrum mit geringem Larmorfrequenzunterschied vorstellt. Bei einem pH-Wert < 7 sind H_3O^+ -Ionen im Überschuss vorhanden, bei $\text{pH} > 7$ entsprechend die OH^- -Ionen. In einem Fall binden drei Protonen an den Sauerstoff, im anderen Fall nur eines. Die resultierende Frequenz ist je nach pH-Wert und damit dem Konzentrationsgleichgewicht zwischen H_3O^+ und OH^- die im Mittel auftretende Frequenz. Diese Vorstellung wird gestützt durch die in Abbildung 5.5

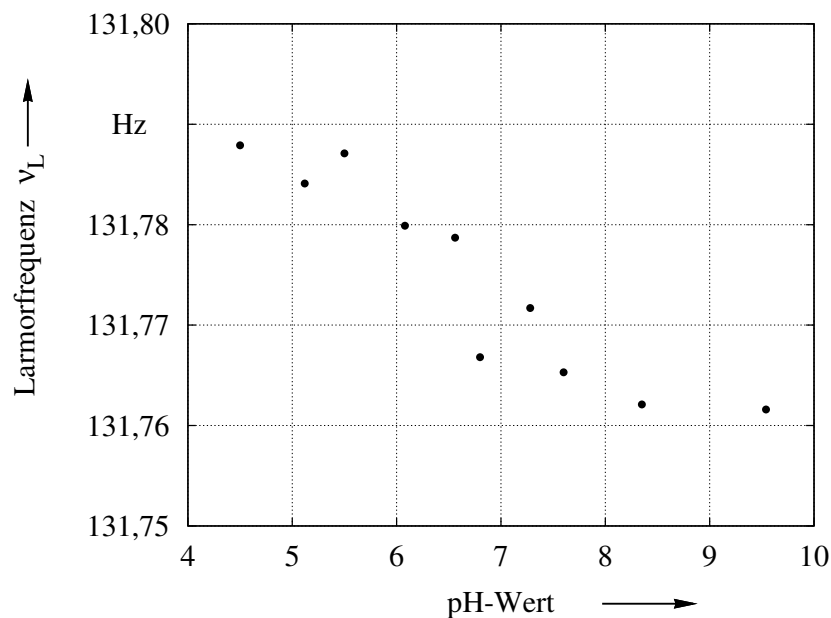


Abbildung 5.5: Verschiebung der Larmorfrequenzen mit sich änderndem pH-Wert.

gemessene Veränderung der Larmorfrequenz über den pH-Wert, bei konstant eingestelltem Detektionsfeld. Mit steigendem pH-Wert ändern sich die Larmorfrequenzen von höheren zu niedrigeren Werten mit einer Differenz von etwa 30 mHz für eine pH-Wert Änderung zwischen $\text{pH} = 4,5$ und $\text{pH} = 9,5$. Beim Wechsel vom sauren zum basischen Milieu wird ein Bereich durchlaufen in dem die Larmorfrequenz des H_3O^+ und des OH^- in ähnlicher Größenordnung auftreten. Wenn sich diese Larmorfrequenzen überlagern, führt dies zu einer Verbreiterung der spektralen Linie in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die Größenordnung dieser Verbreiterung ist zudem abhängig vom in der Probe gelösten Sauerstoffisotop ^{17}O , wie es in Abbildung 5.2 gezeigt ist. Mit steigendem ^{17}O -Gehalt lässt sich eine größere Differenz zwischen hohen Larmorfrequenzen bei etwa 1000 Hz und dem Maximum bei einer Larmorfrequenz von etwa 130 Hz finden. Dabei ist diese Differenz nahezu proportional zum zugeführten ^{17}O , so dass das ^{17}O eine verstärkende Wirkung zeigt und

damit die Linienbreiten insgesamt mit steigendem ^{17}O -Gehalt zunehmen. Dieses Verhalten wird für die T_1 -Relaxationsrate ($1/T_1$) nicht gefunden. In Abbildung 5.6 ist die T_1 -Rate ($1/T_1$) und, zum besseren Vergleich, die T_2 -Rate ($1/T_2^*$) einer Rotisolv-Probe mit natürlichem ^{17}O -Gehalt sowie einer mit einem auf 0,20% angereicherten ^{17}O -Gehalt gezeigt. Diese Messungen wurden in ein und demselben Messaufbau durchgeführt, wofür der in dieser Arbeit vorgestellte Niedrigfeld-NMR Messplatz entsprechend erweitert wurde. Diese

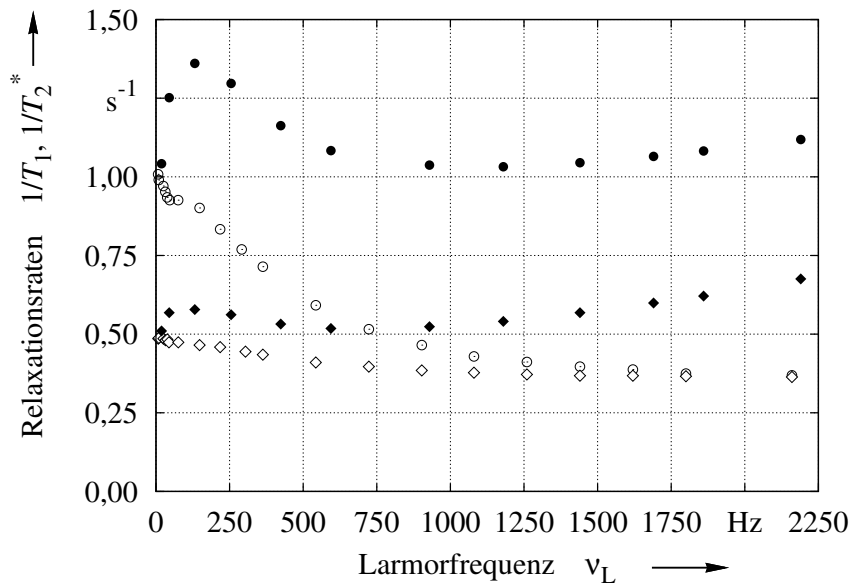


Abbildung 5.6: Messungen der T_1 - und der T_2 -Raten in einem Niedrigfeld-NMR Messaufbau. \diamond $1/T_1$ ^{17}O 0,037%; \blacklozenge T_2^* ^{17}O 0,037%; \circ $1/T_1$ ^{17}O 0,20%; \bullet T_2^* ^{17}O 0,20%.

Erweiterung des Messsystems war Bestandteil einer Masterarbeit (J. Voigt) an der PTB [56], bei der im Wesentlichen die zeitliche Ansteuerung der Spulenaufbauten modifiziert wurde. Die Dispersion von $1/T_2^*$, die in beiden ^{17}O Konzentrationen auftritt, scheint anders als für die T_1 -Raten eine Art resonantes Verhalten zu zeigen, das nach dem Durchlaufen eines Maximums wieder zu schmalere Linienbreiten strebt. Zu höheren Larmorfrequenzen bleibt die Differenz zwischen den T_2 -Raten der Proben mit unterschiedlichem Gehalt an ^{17}O konstant. Dieses Verhalten kann für die Messkurven der T_1 -Raten nicht beobachtet werden. Sie laufen für höhere Larmorfrequenzen zu einem Minimum zusammen.

Phänomenologische Beschreibung der Dispersion der Linienbreite

Im Folgenden soll der Versuch unternommen werden, den Verlauf der gesamten Abhängigkeit der Linienbreite über die Larmorfrequenz phänomenologisch zu beschreiben. Dieser ähnelt weitestgehend einer freien, gedämpften Schwingung (Gleichung 5.2) und kann über

einen großen Bereich mit einer solchen beschrieben werden.

$$S = S_{\text{offset}} + \frac{S_{\text{max}}}{\sqrt{m^2(\omega_0^2 - \omega_L^2)^2 + \delta^2\omega_L^2}} \quad (5.2)$$

Hierin ist S_{offset} eine Linienbreite $\Delta\nu$, die unabhängig von der Resonanz auftritt. S_{max} der Maximalwert einer erregenden Kraft, m die Masse des Resonators, ω_0 die Kreisfrequenz bei der die Resonanz auftritt, ω_L die Larmor-Kreisfrequenz und δ ein Dämpfungsterm.

		Leitungswasser	LiChrosolv
S_{offset}	[mHz]	175	124
δ		10	100
S_{max}		190	190
m		0,008	0,008
$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$	[Hz]	200	200
pH-Wert		7,70	9,68

Tabelle 5.1: Parameter einer gedämpften, mechanischen Resonanz für zwei Proben mit unterschiedlichen pH-Werten und damit unterschiedlichem Resonanzverhalten.

Die Linienbreite $\Delta\nu$ in S_{offset} sollte in dieser Beschreibung in Abhängigkeit vom Konzentrationsgleichgewicht zwischen den H_3O^+ - und den OH^- -Ionen und damit pH-Wert abhängig verwendet werden. Je nach pH-Wert resultiert eine im Mittel auftretende Frequenz. S_{max} kann mit der ^{17}O -Konzentration in Verbindung gebracht werden. Je höher diese Konzentration ausfällt, desto höher ist die zu beobachtende Differenz zwischen maximaler und minimaler Linienbreite die für eine Probe gemessen wird. m als Masse des Resonators kann möglicherweise durch die Molekülmasse beschrieben werden, wobei auch diese pH-Wert abhängig sein müsste. Durch Variation allein des Dämpfungsterms δ kann die Unterdrückung der Resonanz bewirkt werden, wodurch sich auch Messkurven für den pH-Wert $5 \leq \text{pH} \leq 9$ durch die freie gedämpfte Schwingung beschreiben lassen. Dieser Dämpfungsterm sollte, wie auch $\Delta\nu$, in Abhängigkeit von dem pH-Wert der Wasserprobe gebildet werden. In Tabelle 5.1 sind die gewählten Parameter angegeben, die für die in Abbildung 5.7 gezeigten, berechneten Kurvenverläufe rein optisch angepasst wurden.

Abbildung 5.7 zeigt die Messdaten einer Probe Leitungswasser mit einem pH-Wert von 7,70 sowie einer Probe LiChrosolv mit einem gemessenen pH-Wert von 9,68. Zu hohen Larmorfrequenzen $> 500 \text{ Hz}$ führt der Einfluss relativ wirkender Feldinhomogenitäten über dem Probenvolumen zu Linienverbreiterungen durch das Messsystem. Um diese in der phänomenologischen Beschreibung mittels freier gedämpfter Schwingung besser beschreiben zu können, wurde die linienverbreiternde Wirkung einer relativen Inhomogenität der Detektionsfeldspule sowie die einer durch die Drift der Stromquelle für die Detektionsfeldspule

resultierende Felddrift in einer Simulationsrechnung ermittelt und von den Messdaten subtrahiert. Es wurde für jede Detektionsfeldstärke und damit für jeden Datenpunkt aus Abbildung 5.7 eine Simulationsrechnung durchgeführt die den Zeitraum eines Messzyklus von 200 Messsequenzen (etwa 45 Minuten) berücksichtigte. Jede Felddrift pro Zeit wie auch jede Feldinhomogenität über das Probenvolumen lässt sich als Larmorfrequenzdifferenz $\Delta\nu_L$ über die Larmorfrequenz ν_L eines Datenpunktes beschreiben. Die im Zeitraum eines Messzyklus auftretende, relativ wirkende Drift des Stromes von 25 ppm durch die Detektionsfeldspule kann so als Differenz des Detektionsfeldes und damit äquivalent als Differenz der Larmorfrequenz $\Delta\nu_L$ über das Probenvolumen angenommen werden. Diese Differenz wurde in $i = 200$ Teildifferenzen $\delta(\Delta\nu_L)_i$ entsprechend den 200 Messsequenzen unterteilt. Zusätzlich wurde die relative Inhomogenität der Detektionsfeldspule von 70 ppm, wiederum als Larmorfrequenzdifferenz über $\delta(\Delta\nu_L)_i$ angenommen und in $j = 200$ Teildifferenzen aufgeteilt. Im Anschluss wurde für jede der 40 000 leicht unterschiedlichen Larmorfrequenzen $\delta(\delta(\Delta\nu_L)_i)_j$ ein FPD über 10 s Dauer berechnet und die resultierenden FPDs aufsummiert. Die simulierten FPDs mit mittleren Larmorfrequenzen die den Datenpunkten aus Abbildung 5.7 entsprachen wurden anschließend mit der FPD-Routine ausgewertet. Nach Abzug

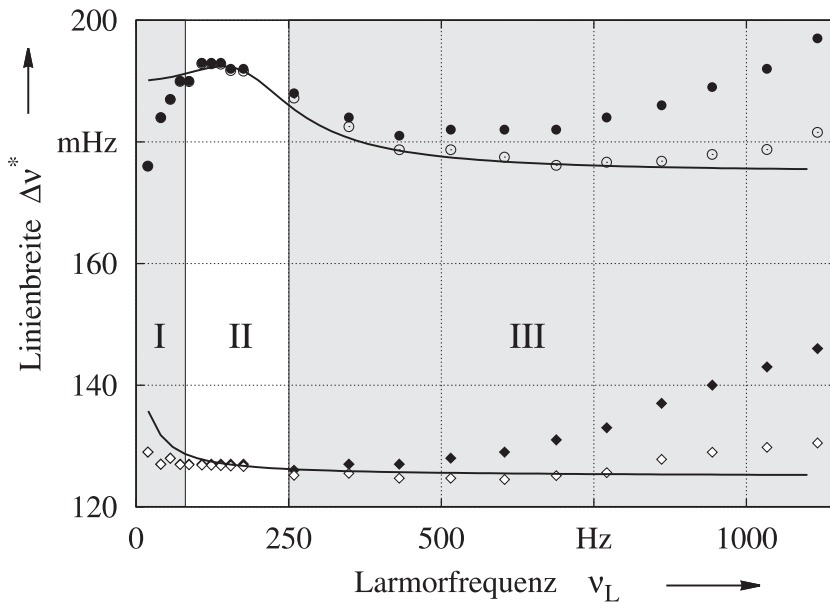


Abbildung 5.7: Probe mit Leitungswasser (Messung \bullet , korrigierte Daten \circ) und einer LiChrosolv Probe (Messung \blacktriangle , korrigierte Daten \diamond) als Linienbreite in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz. Die durchgezogenen Linien zeigen eine berechnete gedämpfte Resonanz mit der Dämpfung 10 und einem Offset der Linienbreite von $\Delta\nu = 175$ mHz für das Leitungswasser sowie mit einer Dämpfung 100 und einem Offset der Linienbreite von $\Delta\nu = 125$ mHz für die LiChrosolv Probe. Die markierten Bereiche römisch I-III werden im Text näher erläutert.

einer ideal angenommenen Linienbreite von $1/(\pi T_2)$ wurden die ermittelten Werte als reine Linienverbreiterung in Folge der auftretenden relativen Felldriften, beziehungsweise der relativen Feldinhomogenitäten von den Messdaten subtrahiert. Das Ergebnis zeigt, dass die

berücksichtigten relativen Einflüsse, deren Ursache im Messsystem liegen, nur einen Teil des relativen Anstieges der Linienbreite mit der Larmorfrequenz beschreiben. Bis zu einer Larmorfrequenz von etwa 750 Hz lässt sich damit die phänomenologische Beschreibung als freie gedämpfte Schwingung anpassen. Oberhalb dieser Larmorfrequenz sind noch weitere Einflüsse zu berücksichtigen, oder aber die bereits bestehenden müssen anders berücksichtigt werden.

Im Bereich der Larmorfrequenz < 100 Hz verringert sich die Linienbreite über die durch die gedämpfte Schwingung beschriebene Verschmälerung hinaus. Die Ursache hierfür kann in der heteronuklearen Kopplung zwischen dem ^{17}O und den Protonen liegen und damit einen schnelleren Abfall der Linienbreite bewirken.

Damit kann der Gesamtverlauf einer Dispersionskurve von Wasser zusammenfassend wie folgt beschrieben werden:

Für Larmorfrequenzen $< \nu_{\text{res}}$ kommt es im Abschnitt I der Abbildung 5.7 zu einer Verschmälerung der Linienbreiten durch Austausch (engl.: exchange narrowing). Da die Verschmälerung sich in diesem Larmorfrequenzbereich sehr rasch vollzieht, scheint dieser Prozess noch zusätzlich forciert zu werden. Dies könnte durch das Zusammenschnüren der durch J-Kopplung aufgefächerten Spektrallinien erfolgen, die bei sehr kleinen Larmorfrequenzen unterhalb 10 Hz, beispielsweise in Niedrigfeld-NMR Messungen von Triflorethanol beobachtet werden konnten [7]. Um den Bereich II der Resonanzfrequenz ν_{res} ist die Geschwindigkeit des Austausches der Wasserstoff-Brückenbindungen in der Größenordnung der Larmorfrequenz und es kommt zur resonanten Verbreiterung der spektralen Linie (engl.: lifetime broadening), wenn der pH-Wert der untersuchten Wasserpobe in einem Bereich zwischen $5 \gtrsim \text{pH} \lesssim 9,5$ liegt. Für pH-Werte darunter bzw. darüber ist die Resonanz stark gedämpft, weil entweder H_3O^+ -Ionen oder OH^- -Ionen im Überschuss vorhanden sind. Oberhalb der Resonanzfrequenz im Bereich III wird der Austausch der Wasserstoff-Brückenbindungen gegenüber der Larmorfrequenz langsamer, so dass der Effekt der Bewegungsverschmälerung (engl.: motional narrowing) für die spektrale Linie auftritt [29].

Zusammenfassung zur Messung der kernmagnetischen Resonanz von H_2O

Das Kapitel 5 hat die Möglichkeiten des Messplatzes für die Niedrigfeld-Magnetresonanz gezeigt, Messungen der kernmagnetischen Präzession in bisher nicht erreichten magnetischen Feldstärken mit guter Auflösung zu untersuchen. Damit konnte gezeigt werden, dass die spektrale Linienbreite und damit auch die T_2 -Relaxationszeitkonstante von Wasser in einem ähnlichen Frequenzbereich Dispersionsverhalten zeigt, wie es vor etwa 30 Jahren von Graf et al. für die T_1 -Relaxationszeitkonstante gezeigt und für T_2 prognostiziert wurde.

In einem erweiterten Aufbau des Niedrigfeld-NMR Messplatzes konnte die Messung der T_1 - und der T_2^* -Relaxationszeitkonstanten in ein und demselben Aufbau gemessen werden. Durch diesen Aufbau konnten die Messungen zur T_1 -Relaxation wie sie von Graf et al. durchgeführt wurden direkt nachvollzogen werden.

Es konnten weiterhin die bereits beschriebenen Abhängigkeiten der Dispersion vom ^{17}O -Gehalt nachvollzogen werden, die mit steigender Konzentration des Sauerstoffisotopes ^{17}O größere Differenzen zwischen maximal und minimal zu messender Linienbreite zeigten. Weiterhin konnte die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite in einem Temperaturbereich von 10°C bis 55°C mit etwa $1,6\text{ mHz}/^\circ\text{C}$ gemessen werden.

Die Untersuchungen zur pH-Wert Abhängigkeit der Dispersion und damit auch der Linienbreite führten zunächst zur Bestätigung der bereits von Meiboom gefundenen Änderung der Linienbreite beziehungsweise dem Auftreten oder Verschwinden der Dispersion in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die gerätetechnische Basis des neu aufgebauten Niedrigfeld-NMR Messplatzes ermöglichte es darüber hinaus diese Zusammenhänge mit so guter Auflösung hinsichtlich der Linienbreite zu messen, dass vergleichbare Strukturen wie sie Meiboom gezeigt hat auch ohne Erhöhung des verstärkend wirkenden ^{17}O -Gehaltes sichtbar wurden.

Die neu gewonnenen Erkenntnisse im Zusammenspiel mit den bereits beschriebenen Effekten zur Dispersion von Wasser ermöglichten es, den gemessenen Verlauf der Dispersion phänomenologisch zu beschreiben. Das von bisher veröffentlichten Beschreibungen abweichende Verhalten für die Linienbreiten in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz führte zu der These, dass die Dispersion für die Linienbreiten von Wasser einem Resonanzphänomen ähnelt, das sich gut mit einer freien gedämpften Schwingung beschreiben lässt. Da die Aufklärung der zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Mechanismen nicht Grundlage dieser Arbeit waren, wurde auf eine vollständige Beschreibung der Dispersion der spektralen Linienbreite von Wasser verzichtet.

6 Diskussion zum Messsystem

6.1 Mess- und Auswerteunsicherheiten

Die Abbildung 6.1 stellt die Messkette zur Verdeutlichung der auf das Messergebnis wirkenden Einflussgrößen dar. Die Messgröße ist die T_2^* -Zeit, die die Breite der spektralen Linie bestimmt. Um von der T_2^* -Zeit zu einer Linienbreite $\Delta\nu^*$ zu gelangen, kann diese mit Gleichung 3.12 berechnet werden. Die spektrale Linienbreite kann zudem in einem Frequenzspektrum als volle Breite der Linie auf halber Höhe der maximalen Amplitude bestimmt werden (**F**ull **W**idth **H**alf **M**aximum). Diese spektrale Linie lässt sich weitestgehend mit einer Lorentz-Funktion beschreiben, in der einer der beschreibenden Parameter gerade die Linienbreite ist. Dabei setzt sich die gemessene Linienbreite aus einem Anteil der natürlichen Linienbreite $\Delta\nu$ sowie aus Anteilen $\Delta\nu^+$ zusammen (siehe die Gleichungen 2.13 und 3.12), die allgemein linienverbreiternd wirken.

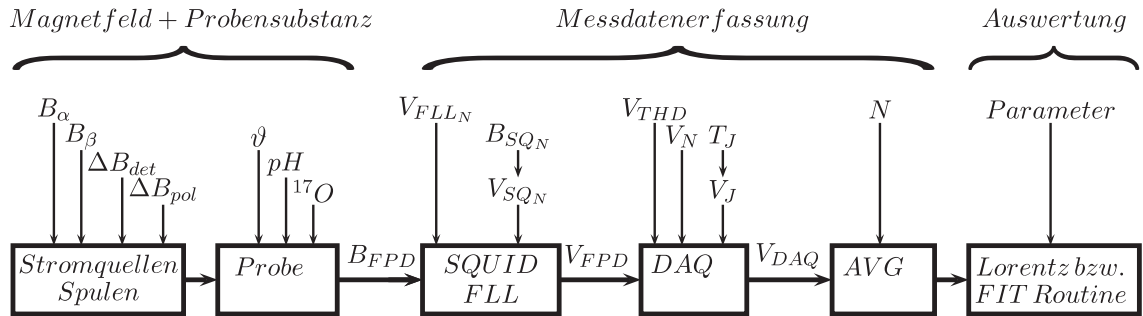


Abbildung 6.1: Zusammensetzung der Einflussgrößen auf die Messunsicherheit.

Insgesamt sind die Einflussgrößen vielfältig und setzen sich nicht nur aus Anteilen der physikalischen Eigenschaften der Probe und denen ihrer unmittelbaren Umgebung zusammen, sondern stammen auch aus Einflüssen, die beispielsweise den elektronischen Komponenten des Messsystems zugeschrieben werden können. Im Folgenden wird die Bestimmung der Unsicherheit der Linienbreite am Beispiel für die Messung der in Abschnitt 5.2 gezeigten, auf 0,05% mit ^{17}O angereicherten Wasserprobe beschrieben.

Magnetfeld + Probensubstanz

Der Restfeldgradient des magnetisch abgeschirmten Raumes BMSR-2 beträgt ohne Niedrigfeld-MR Aufbau und nach erfolgreicher Entmagnetisierung etwa $d\vec{B}/d\vec{r} = 12 \text{ pT/cm}$. Dieser Einfluss entspricht einer maximalen Differenz der Larmorfrequenz über die räumliche Ausdehnung der Probe von etwa $500 \text{ } \mu\text{Hz}$. Ein weiterer, wesentlich stärkerer Einfluss wurde durch Messungen der Remanenz eines Spulenteils der verwendeten Polarisationsspule (HSP) gefunden. Die Messungen ergaben ein Restfeld von $B_{\text{rem}} = 300 \text{ pT}$. Im vollständigen Messaufbau stehen zwei dieser Spulen als Helmholtzspulenpaar auf einer Achse parallel zueinander, so dass der resultierende Restfeldgradient über das Probenvolumen im ungünstigsten Fall etwa 85 pT/cm betragen kann. Das entspricht einer maximalen Abweichung der Larmorfrequenz über das Probenvolumen von etwa $3,6 \text{ mHz}$.

Zusätzliche Einflüsse werden durch den Strom durch die Detektionsfeldspule der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen rauscharmen Stromquelle geliefert. Das Rauschen der Stromquelle geht direkt als Feldrauschen im SQUID ein und wird durch die Abschätzung des Systemrauschens berücksichtigt. Weitaus stärker geht eine Drift der Stromquelle für die Detektionsfeldspule in die Messungen ein. Diese Drift bewirkt eine zu B_{det} proportionale Abweichung der Larmorfrequenz über das Probenvolumen, die während des Zeitraumes einer Messung auftritt.

Im Falle des Polarisationsstromes ist eine auftretende Unsicherheit vernachlässigbar, da sich sowohl die Dauer, als auch die magnetische Feldstärke der Polarisation lediglich auf die Anfangsmagnetisierung des zu untersuchenden Probenvolumens pro Messsequenz auswirken und damit keinen Einfluss auf die Messgröße haben.

Die Temperaturabhängigkeit ist in Abschnitt 4.2 näher beschrieben. Für eine durchgeführte Berechnung der linearen Regression konnte eine Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur von $1,6 \text{ mHz/}^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Der Messaufbau ist innerhalb des magnetisch abgeschirmten Raumes BMSR-2 positioniert. Das BMSR-2 ist mit einer Klimaregelung ausgestattet, die die Temperatur am Ort der Zuluft sowie der Abluft misst und auf $\pm 1^\circ\text{C}$ reguliert. Bezogen auf die spektrale Linienbreite ergibt sich daraus eine temperaturabhängige Unsicherheit von $\delta(\Delta\nu_g) = \pm 1,6 \text{ mHz}$.

Der pH-Wert hat keinen Einfluss auf die Unsicherheit der Linienbreite. Bei den Messungen der pH-Abhängigkeiten ergibt sich jedoch eine Unsicherheit für die Messung des pH-Wertes der jeweiligen Probe mit dem pH-Meter der Fa. Hanna mit einer Unsicherheit von $\pm 0,2$. Insbesondere ist die Messung des pH-Wertes in den verwendeten Wasserproben kritisch, da deren Ionenkonzentration sehr gering ist. Die hohen elektrischen Widerstände führen zu entsprechend hohen Diffusionspotentialen, die den Messwert verfälschen [4].

Die Konzentration des in der Probe gelösten Sauerstoffisotopes ^{17}O hat starken Einfluss auf die zu messende Linienbreite. Es wird jedoch für die vorliegenden Messungen davon ausgegangen, dass der in den Proben angemischte ^{17}O -Gehalt nach dem Verschließen des Probenbehälters zumindest für die Dauer der Messung als konstant anzunehmen ist.

Messdatenerfassung

Weitere Messunsicherheiten ergeben sich durch die Verwendung der SQUID-Sensoren im Gesamtaufbau des Messplatzes sowie der dazu benötigten Regelektronik (FLL). Das weiße Rauschen des Niedrigfeld-NMR Messplatzes ist zu $5 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ gemessen worden. Umgerechnet in eine Spannung ergeben sich $1,45 \text{ } \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$. Das additive Rauschen des verwendeten Vorverstärkers der Regelektronik ist mit $0,4 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ im Datenblatt spezifiziert. Damit ist es gegenüber dem Systemrauschen vernachlässigbar. Der verbleibende Rauschpegel stellt das Eingangssignal für die weitere Systemkomponente der Datenerfassung dar. Die verwendete Abtastrate dieser Komponente definiert den Pegel, der für einen Crestfaktor von 4 mit etwa $500 \text{ } \mu\text{V}$ (peak) angegeben werden kann.

Die Datenerfassung ist für den verwendeten Eingangsspannungsbereich von $\pm 10 \text{ V}$ mit einer Messunsicherheit für die Spannung von -107 dB für die nichtlinearen Verzerrungen sowie das Rauschen spezifiziert. Hinzu kommt die zeitliche Unsicherheit durch den Jitter der Abtastrate. Diese zeitliche Unsicherheit wirkt sich als Unsicherheit in der Spannung aus, die am stärksten im Bereich maximaler Signaländerung wirkt. Im Datenblatt findet sich keine Angabe zu diesem Systemparameter. Diesen Jitter für die verwendete Datenerfassungskarte zu bestimmen ist nur mit relativ aufwändigen Messungen zu realisieren. Um diese Problematik zu umgehen, werden die benötigten Rauschamplituden aus den Messsignalen gewonnen. Die Rauschamplitude einer Messsequenz beträgt etwa $0,7 \text{ mV}$ (peak). Für die Untersuchungen der Dispersion, ^{17}O sowie der pH-Wert Abhängigkeiten sind jedoch für ein gutes SNR jeweils 200 Messsequenzen gemittelt worden. Durch die Mittelung verringert sich das Rauschen um den Faktor $1/\sqrt{N}$, so dass sich als Unsicherheit der Amplitude die für die Auswertung verwendet wird etwa $50 \text{ } \mu\text{V}$ (peak) ergeben.

Zur Abschätzung welchen Beitrag diese Unsicherheit in der Spannung auf die Zielgröße der Linienbreite hat, wurde eine Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. In diesen wurden 5000 FPDs berechnet, die mit einem zufällig generierten Rauschen in den Grenzen der oben bestimmten $50 \text{ } \mu\text{V}$ (peak) überlagert wurden. Die Auswertung erfolgte mit der FPD-Routine und ergab ein Sigma von 0,9. Unter der Annahme, dass die Betrachtung der Einzelwerte für die ermittelten Linienbreiten annähernd eine Gauß-Verteilung zeigt kann als Streuung um einen Mittelwert eine Unsicherheit von drei Sigma für einen Streubereich von 93% verwendet werden. Mit dieser Unsicherheit resultiert der Beitrag des Spannungsrauschens zur Unsicherheit der Linienbreite zu $\delta(\Delta\nu_V) = \pm 0,27 \text{ mHz}$.

Auch die Bestimmung der Larmorfrequenz unterliegt einer Unsicherheit, die mit Hilfe dieser Simulationsrechnung abgeschätzt wurde. Hierin ergibt sich eine Unsicherheit in der Bestimmung der Larmorfrequenz zu $\delta(\nu_L) = \pm 8 \text{ mHz}$.

Auswertung

Im Weiteren haben die Parametereinstellungen der FIT-Routine Einfluss auf die Ergebnisse der Auswertung. Das dies so ist liegt zum Teil an den Umgebungsbedingungen, die auf das Messsignal wirken. Beispielsweise führen die Driften des Restfeldes der Kammerwand des BMSR-2 dazu, dass unterschiedliche Zeitfenster für die Auswertung zu verschiedenen mittleren Linienbreiten führen können. Die Driften sind in der Auswertung derart berücksichtigt, dass das Angleichen der Messdaten an die Modellfunktion erleichtert wird. Es verhindert aber nicht, dass die Probe auf diese zeitlich fluktuierenden Magnetfelder mit einer Veränderung der Larmorfrequenz reagiert. Aus diesem Grund sollten die Parametereinstellungen für eine sichere Vergleichbarkeit der ausgewerteten Daten konstant gehalten werden. Der Einfluss der FPD-Routine selbst, also die relative Abweichung des an die Messdaten angeglichenen Modells, liegt in der Größenordnung von 10^{-10} und kann mit Blick auf die übrigen Einflüsse vernachlässigt werden.

Aus den zuvor angestellten Betrachtungen zur Messunsicherheit der Linienbreite lassen sich die Unsicherheiten der Temperatur $\delta(\Delta\nu_\theta) = \pm 1,6 \text{ mHz}$ und der nichtlinearen Verzerrungen sowie des Rauschens $\delta(\Delta\nu_V) = \pm 0,27 \text{ mHz}$ zu einer Unsicherheit für:

$$\delta(\Delta\nu^*) = \pm(\delta(\Delta\nu_\theta) + \delta(\Delta\nu_V)) \quad (6.1)$$

zu $\delta(\Delta\nu^*) = \pm 1,87 \text{ mHz}$ abschätzen.

Der Anteil der durch die relative Stromdrift von 25 ppm verursachten Verbreiterung der Linie sowie der Anteil durch die relative Feldinhomogenität der Detektionsfeldspule mit 70 ppm könnte ebenfalls mit in die Unsicherheit einbezogen werden. Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben kann aber die dort gewählte Form der Berücksichtigung dieser Effekte die Linienverbreiterung für Larmorfrequenzen oberhalb von 750 Hz nur unzureichend beschreiben. Aus diesem Grund bleiben die linienverbreiternden Anteile aus relativer Stromdrift und relativer Inhomogenität der Detektionsfeldspulen hier unberücksichtigt.

In Abbildung 6.2 sind die Einflüsse der Unsicherheiten, ohne die der relativen Anteile, auf die gemessenen Linienbreiten eingebunden. Die Unsicherheiten der Larmorfrequenz mit $\pm 8 \text{ mHz}$ sind so gering, dass sie in der Skalierung dieser Abbildung nicht zu erkennen sind. Die Unsicherheiten aus der Temperaturabhängigkeit und des Rauschens sowie der nichtlinearen Verzerrungen auf die spektrale Linienbreite beträgt $\pm 1,87 \text{ mHz}$ über den gesamten Larmorfrequenzbereich von $\nu_L = 2250 \text{ Hz}$. Zusätzlich wirkt der relative Anteil aus Strom-

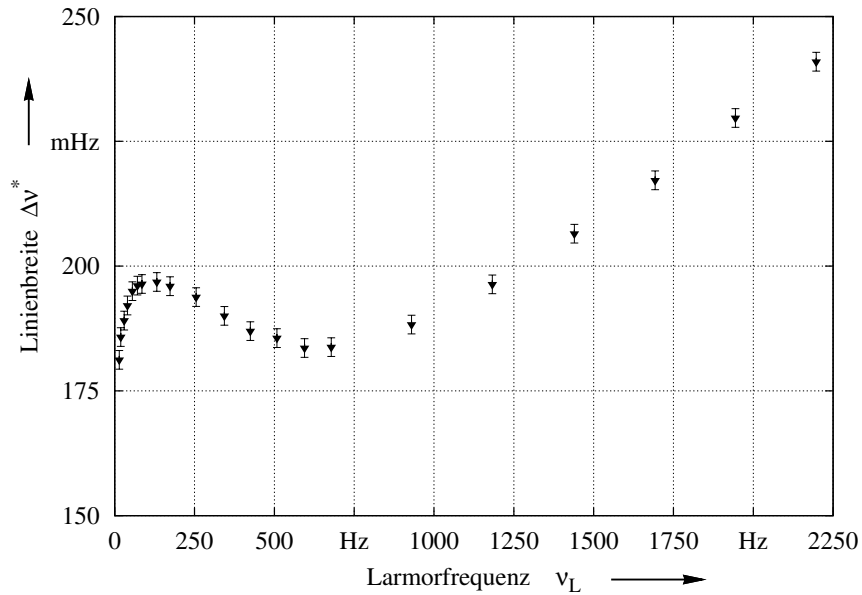


Abbildung 6.2: Einfluss der ^{17}O -Konzentration auf die Dispersion von Wasser gemessen. 0,05% ^{17}O (▼) mit den Grenzen der zuvor bestimmten Maximalunsicherheit.

drift und Feldinhomogenität.

Diese relativen Anteile tragen erst ab Larmorfrequenzen von etwa 600 Hz zu einer deutlichen Verbreiterung der Spektrallinie bei, so dass die untersuchte Dispersion mit ihren resonanten Anteilen die unterhalb der 600 Hz stattfinden mit einer aus Abbildung 5.7 abgeschätzten Maximalunsicherheit von $+1,87 \text{ mHz} / -5,00 \text{ mHz}$ für Larmorfrequenzen $< 600 \text{ Hz}$ angegeben werden kann. Trotz dieser abgeschätzten Unsicherheit, kann die beobachtete Dispersion als eine Eigenschaft des Wassers angesehen werden und lässt sich nicht durch Inhomogenitäten oder Detektionsfelddriften des Messsystems beschreiben.

6.2 Worin unterscheidet sich der neue Niedrigfeld-NMR Messplatz von bestehenden Systemen?

Der neue Niedrigfeld-NMR Messplatz wird im weltweit magnetisch ruhigsten begehbaren Raum, dem BMSR-2, betrieben. Der hohe Abschirmfaktor von bis zu $6 \cdot 10^6$ bis hinab zu einer Frequenz von 0,01 Hz führt zu erreichten Restmagnetfeldern $< 1 \text{ nT}$ und Magnetfeldgradienten $< 12 \text{ pT/cm}$. Damit wurden NMR-Messungen der T_1 - wie auch der T_2 -Relaxationszeiten flüssiger Proben in einem bisher nicht erreichten niedrigen Magnetfeld ermöglicht. Aufgrund der starken magnetischen Abschirmung werden mindestens um den Faktor 10 geringere Magnetfeldstärken für die Polarisation eines Probenvolumens gegenüber anderen Niedrigfeld-NMR Systemen verwendet. Das geringe Rauschniveau des

Messplatzes, das für Frequenzen oberhalb von $4\text{ Hz} < 15\text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ bzw. oberhalb einer Frequenz von $20\text{ Hz} < 6\text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$ beträgt, lässt dennoch Messungen mit einem SNR bis zu 100 für gemittelte Wiederholungsmessungen zu. Die geringe Messunsicherheit der Linienbreite von $\pm 1,87\text{ MHz}$ des Systems hat die Untersuchung der Einflüsse niederfrequenter molekularer Dynamik in Flüssigkeiten ermöglicht, die sich auf die Linienbreite in einem Bereich von weniger als 50 MHz auswirken. Diese Auflösung wurde bisher von anderen Niedrigfeld-NMR Systemen nicht beschrieben.

Der Messplatz ist zudem grundsätzlich auch für Untersuchungen zur Bildgebung geeignet. Die durchgeführten Experimente dazu sind jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit. Hierin konnten Parameter wie beispielsweise die benötigte Magnetisierung eines Probenvolumens abgeschätzt werden, das sich in einem Gradientenfeld zur Frequenzkodierung befindet. Durch einen linearen Magnetfeldgradienten über das Probenvolumen resultiert an jedem Ort der Probe eine andere Larmorfrequenz. Bei bekanntem angelegten Magnetfeldgradienten kann so der Ort einer Probe einer Larmorfrequenz zugeordnet werden.

Je nach Anwendung in der Bildgebung, Spektroskopie oder Relaxometrie, werden andere Anforderungen an einen Niedrigfeld-NMR Messplatz gestellt. Im folgenden werden einige Systemeigenschaften des beschriebenen Messplatzes und ihre Verbesserungsmöglichkeiten diskutiert, ohne sich auf ein Anwendungsgebiet zu spezialisieren.

6.3 An welchen Stellen ist Potential für Verbesserungen?

Ein wichtiger, wenn nicht der wichtigste Ansatz zur Verbesserung von Niedrigfeld-NMR Messungen ist die Erhöhung der Polarisationsfeldstärke. Die Magnetisierung eines Probenvolumens ist direkt proportional zur magnetischen Flussdichte, die sie durchsetzt. Je größer die Magnetisierung der Probe zu Beginn einer Messung ist, desto höher ist die zu messende Signalamplitude. Damit verbundene mögliche Verbesserungen im SNR ergeben deutliche Steigerungen der Empfindlichkeit des Gesamtsystems. Unglücklicherweise ergeben sich aus der Erhöhung der Polarisationsfeldstärke auch entsprechende Erhöhungen anderer störender Einflussfaktoren. Um beispielsweise die magnetische Feldstärke einer Polarisationspule zu erhöhen, kann entweder der Strom oder die Windungszahl und damit die Spulenkonstante erhöht werden. Im Falle der Stromerhöhung ist dazu eine Stromquelle notwendig, die höhere statische Ströme liefern kann. Für eine Verbesserung des Messsystems muss dies jedoch ohne eine Erhöhung des Stromrauschens der Quelle erfolgen. Das ist in der Regel nicht ohne gesteigerten Aufwand und nur begrenzt zu realisieren. Der andere Weg ist die Erhöhung der Spulenkonstanten. Auch hier ergibt sich ein höheres Feldrauschen, da das Rauschen der Stromquelle mit der Spulenkonstanten verstärkt in unmittelbarer Nähe des SQUIDS wirkt. Zusätzlich ergeben sich ein größerer ohmscher Widerstand und eine höhe-

re Induktivität. Der erhöhte Ohm'sche Widerstand erfordert einen entsprechend erhöhten Spannungsbereich der verwendeten Stromquelle, um den gewünschten Strom auch durch die Spule treiben zu können. Die erhöhte Induktivität bedingt längere Verzögerungszeiten zwischen dem Abschalten der Polarisierung und dem Starten einer Messung. Durch die längere Verzögerungszeit ist die Startmagnetisierung der Probe bereits entsprechend zerfallen bevor die Messung gestartet werden kann. Es tritt also nur dann eine Verbesserung im SNR auf, wenn die Erhöhung der Polarisationsfeldstärke mit der Erhöhung der Induktivität und der damit benötigten Verzögerungszeit in einem vorteilhaften Verhältnis steht. Ein weiterer Aspekt, der die Polarisierung eines Probenvolumens betrifft, sind die Magnetfeldverzerrungen durch die verwendeten Polarisierungsspulen sowie das durch sie erzeugte thermische Rauschen. Bedingt durch die zuvor aufgeführten Abhängigkeiten, können die Spulen für die Polarisierung auch nicht beliebig groß ausgeführt werden, da sie zum Teil sehr nah an den SQUID-Sensoren positioniert sind. Die große Menge an Kupfer induziert thermisches Rauschen, das direkt als Magnetfeldrauschen auf die SQUIDs wirkt. Die Verwendung von Litze anstelle massiver Kupferleitungen ermöglicht die Reduktion dieses thermisch bedingten Rauschens. Versuche im Aufbau von Polarisierungsspulen mit Litze ergaben ein um den Faktor 3 reduziertes Rauschen. Leider stellte sich heraus, dass die verwendete Litze magnetisierbar war. Beim Versuch polarisierte Messungen mit dieser Spule durchzuführen, konnten keine stabilen Messbedingungen erreicht werden. Das bedeutet, dass auch die Isolationsmaterialien die für die Spulenaufbauten verwendet werden hinsichtlich magnetischer Verunreinigungen berücksichtigt werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des SNR des Messsystems besteht in der Verbesserung des Systemrauschens. Typischerweise ist das Rauschen der verwendeten Magnetfeldsensoren um den Faktor 2 bis 3 unterhalb des Rauschens, das durch die benötigten Kryostaten verursacht wird. Auch hier stellt die Verbesserung eines Parameters wieder ein Optimierungsproblem dar. Es ist ohne weiteres möglich Kryostaten zu konstruieren, deren Rauschniveau unterhalb der von guten Magnetfeldsensoren liegt. Diese Verbesserung des Rauschniveaus erfordert jedoch entweder eine Reduktion der wärmeleitenden, und damit in der Regel gut elektrisch leitenden, Strukturen im inneren Aufbau eines Kryostaten oder aber eine drastische Erhöhung des Abstandes zwischen dem Innenboden und dem Aussenbereich des Kryostaten. Im Falle der Reduktion wärmeabführender Strukturen verringert sich die Zeit, nach der der Kryostat mit neuem flüssigen Helium für den Betrieb der SQUIDs befüllt werden muss. Im anderen Fall reduziert sich die Signalamplitude um etwa $(1 + r_+/r)^3$ mit der Erhöhung des Isolationsabstandes von r auf $(r + r_+)$.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass mit der erreichten Homogenität des Messplatzes bisher nicht messbare physikalische Effekte im Wasser beobachtet werden können. Dennoch wäre eine Verbesserung der Homogenität interessant, da möglicherweise noch andere Strukturen beispielsweise bei der Untersuchung der Linienbreite in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz sichtbar werden. Um dies zu erreichen, könnten die in der Arbeit

schon erwähnten Braunbek-Spulen verwendet werden. Ihre Homogenität ist ohne gesteigerten Aufwand um den Faktor 1000 besser als die der verwendeten Helmholtz-Spulen. Für Messsysteme, die sich allein spektroskopischen Fragestellungen widmen, stellt dies eine interessante Alternative dar. Für die Verwendung in bildgebenden Systemen ist der benötigte Platz für solche Spulen enorm, zumal wenn es sich um ein mehrdimensionales Spulensystem handeln soll.

In den Betrachtungen zur Messunsicherheit 6.1 wird deutlich, wie stark einzelne Einflüsse auf die gemessene Linienbreite wirken. Da der Effekt der Dispersion für die Linienbreiten in einem Bereich von nur etwa 50 mHz auftritt, kann allein eine nur wenig schlechtere relative Homogenität des Detektionsfeldes schon dazu führen, dass diese nicht mehr aufgelöst werden kann. Dennoch würde eine solche Homogenität ausreichen um damit Bildgebung zu betreiben, da dort andere Einflussgrößen als die relative Inhomogenität des Detektionsfeldes eine bedeutende Rolle spielen. Damit stellt jeder Messaufbau zur Messung der kernmagnetischen Präzession im Niedrigfeld den bestmöglichen Kompromiss für ein als Ziel formuliertes Messergebnis dar.

7 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen bilden die Grundlage für weiterführende Forschungsarbeiten und messtechnische Systementwicklungen. In diesem Zusammenhang werden derzeit Möglichkeiten untersucht, die Polarisationsfeldstärke zu erhöhen ohne dabei die restlichen Komponenten und Eigenschaften des Systems negativ zu beeinflussen. Nach den nun weitgehend abgeschlossenen Grundlagenexperimenten zum Wasser wird ein neues Messsystem entwickelt, dessen Zielvorgabe die Bildgebung als zukünftiger Schwerpunkt definiert ist. Die Erkenntnisse aus der vorliegenden Arbeit werden dabei die Basis für zum Teil neue konstruktive Ansätze bilden.

Die Niedrigfeld-MR hat durch die Verwendung der Vorpolarisation eines Probenvolumens neue Möglichkeiten für die SQUID-Messtechnik eröffnet. Die technischen Herausforderungen bestehen in der Kombination zweier sehr gegensätzlicher Technologien. Auf der einen Seite steht die SQUID-Messtechnik mit ihren Möglichkeiten sehr empfindlich magnetische Flussdichteänderungen zu messen. Auf der anderen Seite die physikalisch und biologisch bedingte Notwendigkeit bisweilen sehr große Magnetfeldstärken in unmittelbarer Nähe der SQUID-Sensoren zu erzeugen, um mit der kernmagnetischen Resonanz große Signalamplituden aus einem interessierenden Volumen zu erhalten.

Erste erfolgreiche Arbeiten sind dazu unlängst veröffentlicht [59]. Wenn es gelingt diese gegensätzlichen Technologien geschickt zu kombinieren, eröffnen sich eine Vielzahl potentiell interessanter Anwendungen, wie beispielsweise die funktionelle Bildgebung.

Die etablierte Hochfeld-NMR ermöglicht Bilder vom Inneren des Menschen mit sehr guter örtlicher, dabei aber eher schlechter zeitlicher Auflösung. Dem gegenüber stehen SQUID-Messsysteme beispielsweise für die Magnetoenzephalographie, die eine sehr gute zeitliche Auflösung bieten, die jedoch einher geht mit einer eher schlechten Ortsauflösung. Hier könnte die Realisierung der Bildgebung im Niedrigfeld in Kombination mit der hohen Empfindlichkeit der SQUID-Messtechnik einen guten Kompromiss bilden. Erste Ergebnisse einer erfolgreichen Kombination sind bereits von Volegov et al. [57] vorgestellt worden. Die Herausforderung liegt hier in der Entwicklung robuster SQUID-Messsysteme die eine Bildgebung ermöglichen und dabei in gleichem Maße sehr empfindlich Magnetfelder messen können.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

ADC	...	Analog-zu-Digital Konverter
BMSR-2	...	Berlin Magnetically Shielded Room - 2
DAC	...	Digital-zu-Analog Konverter
FFT	...	Fast-Fourier Transformation
FID	...	Free Induction Decay
FLL	...	Flux Locked Loop
FWHM	...	Full Width Half Maximum
GBP	...	Verstärkungs-Bandbreiten-Produkt
GFK	...	Glasfaserverstärkter Kunststoff
GPB	...	General Purpose Interface Bus
HPLC	...	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie
HSP	...	Helmholtz-Polarisationsspule
HSD	...	Helmholtz-Detektionsfeldspule
I/O	...	Input / Output
NMR	...	Nuclear Magnetic Resonance
MEG	...	Magnetenzephalographie
MRI	...	Magnetic Resonance Imaging
OPV	...	Operationsverstärker
PE	...	Polyethylen
PTB	...	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
SMD	...	Surface Mounted Device
SNR	...	Signal-zu-Rausch Verhältnis
SQUID	...	Supraleitende Quanteninterferometer
TFE	...	Trifluorethanol
THD+N	...	Total Harmonic Distortion + Noise
TSP	...	Tripelspule
TTL	...	Transistor-Transistor Logik

Verwendete Formelzeichen

A_{SQUID}	...	Gesamtfläche eines SQUIDs
α_L	...	Längenausdehnungskoeffizient
α	...	relative Feldinhomogenität
β	...	Linienverbreiternder Anteil durch statische Restfeldinhomogenität
∂B	...	magnetische Flussänderung
$\partial B_{SQ}/\partial \Phi$...	Feldempfindlichkeit eines SQUIDs
B/I	...	Spulenkonstante
$\Delta B/B$...	relative Änderung der mag. Flussdichte
B_z	...	mag. Flussdichte in z-Richtung
B_0	...	statische mag. Flussdichte
B_{pol}	...	mag. Flussdichte für die Vorpolarisation
B_{det}	...	Detektionsflussdichte
\vec{B}	...	magnetischer Flussdichtevektor
\vec{B}_i^{ges}	...	wirkender Flussdichtevektor im Voxel
\vec{B}_i^α	...	relative Feldinhomogenität im Voxel
\vec{B}_i^β	...	statische Restfeldgradienten 1. Ordnung
$\vec{B}_i^{\beta+}$...	stat. Restfeldgradienten n-ter Ordnung
\vec{B}_i^{BMSR-2}	...	Einfluss der magnetischen Abschirmung
\vec{B}_i^{Cryo}	...	Einfluss des Kryostaten
\vec{B}_i^{SQUID}	...	Flussdichte im SQUID aus einem Voxel
\vec{B}_{SQUID}	...	Flussdichte im SQUID
$d\vec{B}/d\vec{r} =$...	Flussdichtegradient
BW_{FLL}	...	Bandbreite bei geschlossener Regelung
C	...	Kapazität
$\Delta B/\Delta U_{\text{OUT}}$...	Fluß-zu-Spannungs Koeffizient
δ	...	Dämpfungskonstante
$D_i(z)$...	Verkipfung des Detektionsfeldes im Voxel
ΔE	...	Energiedifferenz
Δf	...	Frequenzbereich
f	...	Frequenz
f_c	...	Frequenz am Übergang in den 1/f-Bereich
γ	...	gyromagnetisches Verhältnis
$\Gamma(\omega)$...	Intensität einer Spektrallinie
Γ_0	...	maximale Intensität einer Spektrallinie
h	...	Planck'sches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)
\hbar	...	$h/2\pi$ ($1,055 \cdot 10^{-34}$ J s)
h	...	Höhe

$\partial I_{\text{fb}}/\partial \Phi$...	Strom-zu-Fluß Koeffizient
I	...	Kernspin
I_{bias}	...	Arbeitsstrom eines SQUIDS
I_{R}	...	effektiver Rauschstrom
I_{L}	...	Spulenstrom
I_0	...	maximaler Spulenstrom
$i(t)$...	zeitlich veränderlicher Spulenstrom
\vec{J}	...	Gesamtdrehimpulsvektor
k	...	Boltzmann-Konstante ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
l	...	Länge
L_{S}	...	Spuleninduktivität
L_{fb}	...	Rückkoppelspule mit der Induktivität L
\vec{M}	...	Magnetisierungsvektor
$\vec{M}_{\text{i}}^{\text{start}}$...	Startmagnetisierung im Voxel
$\vec{M}_{\text{i}}^{\text{start}}$...	reduzierte Magnetisierung im Voxel
M_0	...	Gleichgewichtsmagnetisierung
M_{T}	...	Transversalmagnetisierung
M_{z}	...	Magnetisierung in z-Richtung
\vec{m}	...	magnetisches Dipolmoment
m	...	schwingende Masse
m_{I}	...	Magnetquantenzahl
$\vec{\mu}$...	magnetisches Moment
μ_0	...	magnetische Feldkonstante ($1,257 \cdot 10^{-6} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
μ_{r}	...	Permeabilitätszahl
N	...	Anzahl
N_{A}	...	Avogadrozahl ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N_{-}/N_{+}	...	Besetzungsverhältnis der Energiezustände
$\Delta\nu^{+}$...	Linienbreite erhöhender Anteil einer Spektrallinie
$\Delta\nu^{*}$...	gemessene Linienbreite einer Spektrallinie
$\Delta\nu$...	natürliche Linienbreite einer Spektrallinie
ν_{L}	...	Larmorfrequenz
ω_{L}	...	Larmorkreisfrequenz
ω_0	...	Resonanzkreisfrequenz
\vec{P}_{i}	...	Inhomogenität des Polarisationsfeldes im Voxel
Φ_{Signal}	...	magnetischer Fluß (Messsignal)
Φ_{fb}	...	rückgekoppelter Fluß
Φ_0	...	Flußquant ($2,068 \cdot 10^{-15} \text{ V s}$)

$\partial\Phi$...	magnetische Flußänderung
φ	...	Phase
\vec{r}	...	Ortskoordinate der Feldquelle
\vec{r}	...	Ortskoordinate des SQUIDs
r_{dyn}	...	dynamischer Widerstand (Diode)
r_{H}	...	Helmholtz-Radius
R_{fb}	...	Rückkoppelwiderstand
R_{sense}	...	Messwiderstand
R	...	ohm'scher Widerstand
R_{r}	...	Reihenwiderstand
R_{L}	...	Spulenwiderstand
S_{max}	...	Maximalamplitude der Resonanz
S	...	Signal der freien gedämpften Schwingung
S_{offset}	...	Offsetsignal der freien ged. Schwingung
$S(\omega)$...	Störgrößen im Frequenzbereich
$\sqrt{S_B}$...	magnetisches Flußdichterauschen
$\sqrt{S_V}$...	Spannungsauschen
t	...	Zeit
τ, τ_0, τ_1	...	Zeitkonstanten
t_{meas}	...	Messzeit
t_{delay}	...	Verzögerungszeit
t_{pol}	...	Vorpolarisationszeit
$T(t_{\text{pol}})$...	Dauer der Polarisationsphase
T_1	...	Spin-Gitter Relaxationszeitkonstante
T_2	...	Spin-Spin Relaxationszeitkonstante
T_2^*	...	gemessene Spin-Spin Relaxationszeitkonstante
T_2^+	...	T_2 verkürzende Einflüsse
ϑ	...	absolute Temperatur
U_{S}	...	gemessene Spannung des SQUIDs
U_0	...	maximale Spannung
U_{B}	...	Betriebsspannung
U_{st}	...	Steuerspannung
U_{DS}	...	Durchbruchspannung eines Halbleiterschalters
U_{bias}	...	Spannung im Arbeitspunkt eines SQUIDs
V_{P}	...	Probenvolumen
V_{Φ}	...	Transferkoeffizient des SQUIDs
W	...	Arbeitspunkt eines SQUIDs der Regelelektronik

x, y, z	...	Raumrichtungen in karthesischen Koordinaten
y_0	...	Offsetspannung
$Y_g(\omega)$...	Modeldaten im Frequenzbereich
$Y_{\text{FPD}}(\omega)$...	FPD im Frequenzbereich

Tabellenverzeichnis

3.1	Technische Daten SQUID+FLL	24
3.2	Technische Daten der Polarisationspule (TSP)	33
3.3	Technische Daten der Polarisationspule (HSP)	34
3.4	Technische Daten der Detektionsfeldspule (HSD)	38
4.1	Signalamplituden von Wasser	60
5.1	Parameter einer gedämpften, mechanischen Resonanz	91

Abbildungsverzeichnis

3.1	Schirmfaktor des BMSR-2	18
3.2	Raumverteilung des BMSR-2	19
3.3	Schnittdarstellung des verwendeten Kryostaten	20
3.4	Magnetisches Flussdichterausuchen eines SQUID	22
3.5	Spannungs-zu-Fluss-Kennlinie eines SQUID	23
3.6	Prinzip der Regelelektronik	23
3.7	Polarisationspule (TSP)	32
3.8	Polarisationsspule (HSP)	33
3.9	Optimierung der Verzögerungszeit	35
3.10	Zeitverhalten der Polarisationsspule (HSP)	36
3.11	Detektionsfeldspule (HSD)	38
3.12	Stromquelle für das Detektionsfeld	39
3.13	Steuerung des Messplatzes mit LabVIEW	43
3.14	Schemadarstellung des Messplatzes	45
3.15	Foto des Messplatzes	47
3.16	Zeitlicher Ablauf einer Messsequenz für Niedrigfeld-Messungen.	48
3.17	Phantom zur Bestimmung des minimalen Probenvolumens	52
3.18	Free Precession Decay (FPD)	53
3.19	Spektrale Linienbreite	54
3.20	Auswertung der Messdaten mit LabVIEW	56
4.1	Messung der Signalamplituden	59
4.2	Messung der Temperaturabhängigkeit	61
4.3	Variation der Polarisationsfeldstärke	62
4.4	Zeitkonstanten aus der Variation der Polarisationsfeldstärke	63
4.5	Zeitsignal der Variation des Abstandes	64
4.6	Ermittelte Zeitkonstanten	65
4.7	Flussdichterausuchen eines SQUID mit und ohne Detektionsfeld	66
4.8	Flussdichterausuchen eines SQUID bei versch.Detektionsfeldstärken	67
4.9	Messung der Linienbreite einer Wasserprobe in inhomogenem Detektionsfeld	69
4.10	Messung der Linienbreite einer Wasserprobe in statischem Feldgradienten	70
4.11	Messung der Linienbreite einer Benzolprobe	72
4.12	Gemessener Free Precession Decay (FPD) von Wasser	73

4.13	Zuordnung des Koordinatenursprungs zum den Probenvoxeln	74
4.14	Simulierter Free Precession Decay (FPD)	77
4.15	Linienbreite von Benzol: Gemessen und simuliert	78
5.1	Messung der Linienbreiten von Leitungswasser und LiChrosolv	85
5.2	Dispersion von Wasser bei erhöhter ^{17}O -Konzentration	86
5.3	Dispersion der Linienbreite in Abhängigkeit vom pH-Wert	87
5.4	Abhängigkeit der Linienbreite vom pH-Wert	88
5.5	pH-Wert abhängige Verschiebung der Linienbreite	89
5.6	Messungen der T_1 - und der T_2 -Raten im Niedrigfeld	90
5.7	Freie gedämpfte Resonanz	92
6.1	Zusammensetzung der Messunsicherheit	95
6.2	Dispersion von Wasser bei erhöhter ^{17}O -Konzentration mit Messunsicherheiten	99

Literaturverzeichnis

- [1] *EN-ISO-Norm 3696: Wasser für analytische Zwecke.* Beuth Verlag Berlin, 1996
- [2] ABRAGAM, A. : *The principles of nuclear magnetism.* Oxford University Press, 1961
- [3] ALBRECHT, H.-H. ; HARTWIG, S. ; BURGHOFF, M. : Determination of parameters of low field magnetic resonance signals. In: *Biomedizinische Technik and International Conference of Medical Physics*, 2010
- [4] BENDLIN, H. : *Reinstwasser von A bis Z: Grundlagen und Lexikon.* Weinheim [u.a.] : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. – ISBN 3-527-28746-9
- [5] BERGMANN ; SCHÄFER: *Bestandteile der Materie Bd.4.* 2. Berlin, New York : de Gruyter, 2003. – ISBN 3-11-016800-6
- [6] BERGMANN ; SCHÄFER: *Elektromagnetismus Bd.2.* 9. Berlin, New York : de Gruyter, 2006. – ISBN 3-11-018898-8
- [7] BERNARDING, J. ; BUNTKOWSKY, G. ; MACHOLL, S. ; BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; TRAHMS, L. : J-coupling Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy of liquids in nT fields. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), S. 714–715
- [8] BLANZ, M. ; RAYNER, T. J. ; SMITH, J. A. S.: A fast field-cycling NMR/NQR spectrometer. In: *Measurement Science and Technology* 4 (1993), S. 48–59
- [9] BLOCH, F. : Nuclear Induction. In: *Physical Review* 70 (1946), Nr. 7 and 8, S. 460–474
- [10] BLOCH, F. ; HANSEN, W. W. ; PACKARD, M. : The Nuclear Induction Experiment. In: *Physical Review* 70 (1946), Nr. 7 and 8, S. 474–485
- [11] BLOEMBERGEN, N. ; PURCELL, E. M. ; POUND, R. V.: Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. In: *Physical Review* 73 (1948), Nr. 7, S. 679–712
- [12] BORK, J. ; HAHLEBOOM, H.-D. ; KLEIN, R. ; SCHNABEL, A. : The 8-layered magnetically shielded room of the PTB: Design and construction. In: *12th International Conference on Biomagnetism*, 2001, S. 970–973

- [13] BRAUNBEK, W. : Die Erzeugung weitgehend homogener Magnetfelder durch Kreiströme. In: *Zeitschrift für Physik* 88 (1934), Mai, Nr. 5-6, S. 399–402
- [14] BURGHOFF, M. : *Registrierung, Verarbeitung und Auswertung von biomagnetischen Signalen des Herzens*, Technische Universität Ilmenau, Diss., 1992
- [15] BURGHOFF, M. ; ALBRECHT, H.-H. ; HARTWIG, S. ; HILSCHENZ, I. ; KÖRBER, R. ; HÖFNER, N. ; SCHEER, H.-J. ; VOIGT, J. ; TRAHMS, L. ; CURIO, G. : On the feasibility of neurocurrent imaging by low-field nuclear magnetic resonance. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 233701
- [16] BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; BERNARDING, J. ; TRAHMS, L. : Nuclear magnetic resonance in the nanoTesla range. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 054103
- [17] BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; KILIAN, W. ; VORWERK, A. ; TRAHMS, L. : SQUID Systems adapted to record Nuclear Magnetism in Low Magnetic Fields. In: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 17 (2007), June, Nr. 2, S. 846–849
- [18] pers. Mitteilung, Prof. Dr. John Clarke, University of California, Berkeley
- [19] CLARKE, J. (Hrsg.) ; BRAGINSKI, A. I. (Hrsg.): *The SQUID Handbook*. Bd. II Applications of SQUIDS and SQUID Systems. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2006. – ISBN 3–527–40229–2
- [20] CLARKE, J. ; HARTRIDGE, M. ; MÖSSLE, M. : SQUID-Detected Magnetic Resonance Imaging in Microtesla Fields. In: *Annual Review of Biomedical Engineering* 9 (2007), S. 389–413
- [21] DRUNG, D. : Simplified analysis of direct SQUID readout schemes. In: *Superconductor Science and Technology* 23 (2010), Nr. 065006, S. 1320–1336
- [22] DRUNG, D. ; KOCH, H. : An integrated dc SQUID magnetometer with variable additional positive feedback. In: *Superconductor Science and Technology* 7 (1994), S. 242–245
- [23] EDMONDS, D. T.: Nuclear quadrupole double resonance. In: *Physics Reports* 29c (1977), S. 233–90
- [24] ESPY, M. ; FLYNN, M. ; GOMEZ, J. ; HANSON, C. ; KRAUS, R. ; MAGNELIND, P. ; MASKALY, K. ; MATLASHOV, A. ; NEWMAN, S. ; OWENS, T. ; PETERS, M. ; SANDLIN, H. ; SAVUKOV, I. ; SCHULTZ, L. ; URBAITIS, A. ; VOLEGOV, P. ; ZOTEV, V. : Ultra-low-field MRI for the detection of liquid explosives. In: *Superconductor Science and Technology* 23 (2010), Nr. 034023

- [25] GOEBBELS, J. : Untersuchung von zwei GFK-Kryostaten mit hochauflösender Computertomographie / Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. 1999 (0). – Forschungsbericht. – interner Prüfbericht BAM
- [26] GRAF, V. ; NOACK, F. ; BÉNÉ, G. : Proton spin T_1 relaxation dispersion in liquid H_2O by slow proton-exchange. In: *The Journal of Chemical Physics* 72 (1980), S. 861–863
- [27] GREENBERG, Y. S.: Application of superconducting quantum interference devices to nuclear magnetic resonance. In: *Reviews of Modern Physics* 70 (1998), Jan, Nr. 1, S. 175–222
- [28] GROVER, F. W.: *Inductance Calculations: Working Formulas and Tables*. Dover Edition 2004. New York : Dover Publications, 1946 and 1973. – ISBN 0–486–49577–9
- [29] HAKEN, H. ; WOLF, H. C.: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1998. – ISBN 3–540–63786–9
- [30] HARTWIG, S. : *Erweiterung eines SQUID Messplatzes zur Messung von magnetischen Nanopartikeln*. 2006. – Technische Fachhochschule Berlin, Masterthesis
- [31] INGBER, L. : Very fast simulated re-annealing. In: *Journal of Mathematical and Computer Modelling* 12 (1989), Nr. 8, S. 967–973
- [32] KÖRBER, R. ; CASEY, A. ; SHIBAHARA, S. ; PISCITELLI, M. ; COWAN, B. ; LUSHER, C. ; SAUNDERS, J. ; DRUNG, D. ; SCHURIG, T. : Nuclear magnetic resonance on room temperatur samples in nanotesla fields using a two-stage dc superconducting quantum interference device sensor. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 142501
- [33] KÖRBER, R. J.: *Low field DC SQUID Nuclear Magnetic Resonance on single crystal UPt_3* , Royal Holloway University of London, Diss., 2005
- [34] LÖSCHE, A. : *Kerninduktion*. 1. Leipzig : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1957
- [35] MATLACHOV, A. N. ; VOLEGOV, P. L. ; ESPY, M. A. ; GEORGE, R. S. ; KRAUS, R. H.: SQUID detected NMR in microtesla magnetic fields. In: *Journal of Magnetic Resonance* 170 (2004), S. 1–7
- [36] McDERMOTT, R. ; TRABESINGER, A. H. ; MÜCK, M. ; HAHN, E. L. ; PINES, A. ; AL. et: Liquid-state NMR and scalar couplings in microtesla magnetic fields. In: *Science* 295 (2002), Nr. 2247–2249

- [37] MEIBOOM, S. : Nuclear Magnetic Resonance Study of the Proton Transfer in Water. In: *The Journal of Chemical Physics* 34 (1961), S. 375–388
- [38] MUNROE, D. M. ; SYDENHAM, P. (Hrsg.) ; THORN, R. (Hrsg.): *Signal-to-noise ratio improvement*. Bd. 1 Theoretical Fundamentals. Chichester, 1982
- [39] NOACK, F. : Kernmagnetische Relaxationsspektroskopie in Flüssigkeiten. In: *Advances in Molecular Relaxation Processes* 3 (1972), S. 267–279
- [40] NOACK, F. : NMR field-cycling spectroscopy: principles and applications. In: *Progress in NMR Spectroscopy* 18 (1986), S. 171–276
- [41] OPPENHEIM, A. V. ; WILLSKY, A. S.: *Signale und Systeme*. Bd. Lehrbuch 2. Auflage. Basel Cambridge New York : VCH-Verlag, 1992. – ISBN 3–527–28433–8
- [42] PACKARD, M. ; VARIAN, R. : Free nuclear induction in the Earth's magnetic field. In: *Physical Review* 93 (1954), S. 941
- [43] PRILEPKO, A. I. ; ORLOVSKY, D. G. ; VASIN, A. I.: *Inverse Problems in Mathematical Physics*. New York : Dekker, 1999. – ISBN 0–8247–1987–5
- [44] PURCELL, E. M. ; POUND, R. V.: A Nuclear Spin System at Negative Temperature. In: *Physical Review* 81 (1951), S. 279–280
- [45] PURCELL, E. M. ; TORREY, H. C. ; POUND, R. V.: Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. In: *Physical Review* 69 (1946), S. 37–38
- [46] SCHAUER, G. ; NUSSER, W. ; BLANZ, M. ; KIMMICH, R. : NMR field cycling with a superconducting magnet. In: *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 20 (1987), S. 43–46
- [47] SCHMUTZER, E. : *Grundlagen der theoretischen Physik*. Bd. Teil 1. BI Wissenschaftsverlag, 1989. – ISBN 3–411–03145–X
- [48] SIGLOCH, H. : *Technische Fluidmechanik*. Berlin : Springer Verlag, 2009. – ISBN 978–3–642–03089–5
- [49] SLICHTER, C. P.: *Principles in Magnetic Resonance*. Bd. 3rd Edition. Springer Verlag, 1996. – ISBN 3–540–50157–6
- [50] SOUZA, R. E. ; SCHLENGA, K. ; WONG-FOY, A. ; McDERMOTT, R. ; PINES, A. ; CLARKE, J. : NMR and MRI Obtained with High Transition Temperatur DC SQUIDS. In: *Journal of the Brazilian Chemical Society* 10 (1999), Nr. 4, S. 307–312

- [51] THIEL, F. : Demagnetization of magnetically shielded rooms. In: *Review of Scientific Instruments* 78 (2007), Nr. 035106
- [52] TIETZE, U. ; SCHENK, C. : *Halbleiter-Schaltungstechnik*. Bd. 12. Auflage. Springer Verlag, 2002. – ISBN 3-540-42849-6
- [53] TRABESINGER, A. H. ; McDERMOTT, R. ; LEE, S. ; MÜCK, M. ; CLARKE, J. ; PINES, A. : SQUID-Detected Liquid State NMR in Microtesla Fields. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 108 (2004), S. 957–963
- [54] pers. Mitteilung, Prof. Dr. Zvonko Trontelj, IMFM University of Ljubljana, Ljubljana
- [55] TSCHEGG, E. ; HUMER k. ; WEBER, H. : Mechanical properties and fracture behaviour of polyimide (SINTIMID) at cryogenic temperatures. In: *Cryogenics* 31 (1991), S. 878–883
- [56] VOIGT, J. : *Entwicklung und Realisierung einer Messmethode für die T_1 -Relaxationszeitkonstanten in der Niedrigfeld-Magnetresonanz*. 2010. – Beuth Hochschule für Technik Berlin, Masterthesis
- [57] VOLEGOV, P. ; MATLACHOV, A. N. ; ESPY, M. A. ; GEORGE, J. S. ; JR., R. H. K.: Simultaneous Magnetoencephalography and SQUID Detected Nuclear MR in Microtesla Magnetic Fields. In: *Magnetic Resonance in Medicine* 52 (2004), S. 467–470
- [58] ZHANG, Y. ; QIU, L. ; KRAUSE, H.-J. ; HARTWIG, S. ; BURGHOFF, M. ; TRAHMS, L. : Liquid state nuclear magnetic resonance at low fields using a nitrogen cooled superconducting quantum interference device. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 182503
- [59] ZOTEV, V. S. ; VOLEGOV, P. L. ; MATLACHOV, A. N. ; ESPY, M. A. ; MOSHER, J. C. ; JR., R. H. K.: Parallel MRI at microtesla fields. In: *Journal of Magnetic Resonance* 192 (2008), S. 197–208

Publikationsliste

- [1] ALBRECHT, H.-H. ; HARTWIG, S. ; BURGHOFF, M. : Determination of parameters of low field magnetic resonance signals. In: *Biomedizinische Technik and International Conference of Medical Physics*, 2010
- [2] BERNARDING, J. ; BUNTKOWSKY, G. ; MACHOLL, S. ; BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; TRAHMS, L. : J-coupling Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy of liquids in nT fields. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), S. 714–715
- [3] BURGHOFF, M. ; ALBRECHT, H.-H. ; HARTWIG, S. ; HILSCHENZ, I. ; KÖRBER, R. ; HÖFNER, N. ; SCHEER, H.-J. ; VOIGT, J. ; TRAHMS, L. ; CURIO, G. : On the feasibility of neurocurrent imaging by low-field nuclear magnetic resonance. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 233701
- [4] BURGHOFF, M. ; ALBRECHT, H.-H. ; HARTWIG, S. ; HILSCHENZ, I. ; KÖRBER, R. ; SANDER-THÖMMES, T. ; SCHEER, H.-J. ; VOIGT, J. ; TRAHMS, L. : SQUID system MEG and low field magnetic resonance. In: *Metrology and Measurement Systems XVI* (2009), October, Nr. 3, S. 371–375
- [5] BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; ALBRECHT, H.-H. ; VOIGT, J. ; HILSCHENZ, I. ; SCHEER, H.-J. ; SANDER-THÖMMES, T. ; TRAHMS, L. : SQUID system for MEG and low field MRI. In: *The Journal of Japan Biomagnetism and Biomagnetics Society*, 2009
- [6] BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; BERNARDING, J. ; TRAHMS, L. : Nuclear magnetic resonance in the nanoTesla range. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 054103
- [7] BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; CASSARÁ, A. M. ; TRAHMS, L. : Approaches to detect neuronal currents using a DC-mechanism by means of low field magnetic resonance. In: *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering*, 2009
- [8] BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; KILIAN, W. ; VORWERK, A. ; TRAHMS, L. : SQUID Systems adapted to record Nuclear Magnetism in Low Magnetic Fields. In: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 17 (2007), June, Nr. 2

- [9] BURGHOFF, M. ; SCHNABEL, A. ; DRUNG, D. ; THIEL, F. ; KNAPPE-GRÜNEBERG, S. ; HARTWIG, S. ; KOSCH, O. ; TRAHMS, L. ; KOCH, H. : Discrimination of multiple sources using a SQUID vector magnetometer. In: *Neurology and Clinical Neurophysiology* (2004)
- [10] BURGHOFF, M. ; SCHNABEL, A. ; DRUNG, D. ; THIEL, F. ; KNAPPE-GRÜNEBERG, S. ; HARTWIG, S. ; KOSCH, O. ; TRAHMS, L. ; KOCH, H. : Discrimination of multiple sources using a SQUID vector magnetometer. In: HALGREN, E. (Hrsg.) ; AHLFORS, S. (Hrsg.) ; HÄMÄLÄINEN, M. (Hrsg.) ; COHEN, D. (Hrsg.): *14th International Conference on Biomagnetism*, 2004, S. 99–100
- [11] CASSARÁ, A. M. ; MARAVIGLIA, B. ; HARTWIG, S. ; TRAHMS, L. ; BURGHOFF, M. : Neuronal current detection with low-field magnetic resonance: simulations and methods. In: *Magnetic Resonance Imaging*, 2009
- [12] EBERBECK, D. ; BERGEMANN, C. ; HARTWIG, S. ; STEINHOFF, U. ; TRAHMS, L. : Binding kinetics of magnetic nanoparticles on latex beads and yeast cells studied by magnetorelaxometry. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 289 (2005), S. 435–438
- [13] EBERBECK, D. ; HARTWIG, S. ; STEINHOFF, U. ; TRAHMS, L. : Beschreibung des Néel-schen Magnetisierungszerfalls in Ferrofluiden mit schmaler Teilchengrößenverteilung. In: *4th German Ferrofluid Workshop Berlin*, 2002
- [14] EBERBECK, D. ; HARTWIG, S. ; STEINHOFF, U. ; TRAHMS, L. : Description of the magnetisation decay in ferrofluids with a narrow particle size distribution. In: *Magnetohydrodynamics* 39 (2003), Nr. 1, S. 77–83
- [15] EBERBECK, D. ; HARTWIG, S. ; STEINHOFF, U. ; TRAHMS, L. : Nonspecific binding of magnetic nanoparticles to yeast cells studied by magnetorelaxometry. In: HALGREN, E. (Hrsg.) ; AHLFORS, S. (Hrsg.) ; HÄMÄLÄINEN, M. (Hrsg.) ; COHEN, D. (Hrsg.): *14th International Conference on Biomagnetism*, 2004
- [16] EBERBECK, D. ; HARTWIG, S. ; STEINHOFF, U. ; TRAHMS, L. ; GÖTZE, T. ; BUSKE, N. ; LANDFESTER, K. : Magnetische Kurzzeitrelaxometrie realer Ferrofluide. In: *4th German Ferrofluid Workshop Berlin*, 2002
- [17] EBERBECK, D. ; HARTWIG, S. ; STEINHOFF, U. ; TRAHMS, L. ; GÖTZE, T. ; BUSKE, N. ; LANDFESTER, K. : Magnetic short time relaxation behavior of real ferrofluids. In: *Magnetohydrodynamics* 39 (2003), Nr. 1, S. 85–90
- [18] EBERBECK, D. ; JANKE, V. ; HARTWIG, S. ; HEYEN, U. ; SCHÜLER, D. ; ALBRECHT,

- M. ; TRAHMS, L. : Blocking of Magnetic Moments of Magnetosomes Measured by Magnetorelaxometry and Direct Observation by Magnetic Force Microscopy. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 289 (2005), S. 70–73
- [19] HALLER, A. ; ; HARTWIG, S. ; MATZ, H. ; LANGE, J. ; RHEINLÄNDER, T. ; KÖTITZ, R. ; WEITSCHIES, W. ; TRAHMS, L. : Magnetic nanoparticle relaxation measured by a low-Tc SQUID system. In: *Superconductive Science and Technology* 12 (1999), S. 956–958
- [20] HALLER, A. ; MATZ, H. ; HARTWIG, S. ; KERBERGER, T. ; ATZPADIN, H. ; TRAHMS, L. : Low Tc SQUID Measurement System for Magnetic Relaxation Immunoassays in Unshielded Environment. In: *2000 Applied superconductivity conference* Bd. 11, 2001, S. 1371–1374
- [21] HARCKEN, H. ; KETZLER, R. ; ALBRECHT, M. ; BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; TRAHMS, L. : The natural linewidth of low field nuclear magnetic resonance spectra. In: *Journal of Magnetic Resonance* (2010)
- [22] HARTWIG, S. ; BURGHOFF, M. ; BERNARDING, J. ; TRAHMS, L. : Nuclear magnetic precession at very low fields measured by SQUIDS. In: *Biomedizinische Technik*, 2005
- [23] HARTWIG, S. ; SCHEER, H.-J. ; TRAHMS, L. ; VORWERK, A. ; ORGLMEISTER, R. ; BURGHOFF, M. : A 304 channel Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) system for low field MR. In: *Biomedizinische Technik*, 2007
- [24] HARTWIG, S. ; THIEL, F. ; ORGLMEISTER, R. ; VORWERK, A. ; TRAHMS, L. ; BURGHOFF, M. : Frequency resolution of a NMR spectrometer at very low fields. In: *Gemeinsame Jahrestagung der Deutschen, Österreichischen und Schweizerischen Gesellschaften für Biomedizinische Technik*, de Gruyter, Sep 2006
- [25] KÖTITZ, R. ; LANGE, J. ; WEITSCHIES, W. ; WEBER, P. ; HALLER, A. ; HARTWIG, S. ; KNAPPE, S. ; MATZ, H. ; TRAHMS, L. ; SCHAMBACH, J. : Supraleitung: Magnetorelaxometrie (MRX) / Institut für Diagnostikforschung. 2000. – Forschungsbericht
- [26] MACHOLL, S. ; BUNTKOWSKY, G. ; HARTWIG, S. ; BURGHOFF, M. ; TRAHMS, L. ; BERNARDING, J. : Simulation of broadband nuclear spin precession spectra acquired at ultralow magnetic fields. In: *Condensed Matter*, 2005
- [27] MATZ, H. ; DRUNG, D. ; HARTWIG, S. ; GROSS, H. ; KÖTITZ, R. ; MÜLLER, W. ; VASS, A. ; WEITSCHIES, W. ; TRAHMS, L. : A SQUID Measurement System for Immunoassays. In: *Applied Superconductivity* 6 (1998), S. 577

- [28] MATZ, H. ; HARTWIG, S. ; HALLER, A. ; KÖTITZ, R. ; SEMMLER, W. ; WEITSCHIES, W. ; TRAHMS, L. : Optimized SQUID-System for Magnetic Relaxation/Remanence Immuno Assay (MARIA). In: *11th International Conference on Biomagnetism*, 1998
- [29] SCHNABEL, A. ; BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; PETSCHKE, F. ; STEINHOFF, U. ; DRUNG, D. ; KOCH, H. : A sensor configuration for a 304 SQUID vector magnetometer. In: *Neurology and Clinical Neurophysiology* (2004)
- [30] SCHNABEL, A. ; BURGHOFF, M. ; HARTWIG, S. ; PETSCHKE, F. ; STEINHOFF, U. ; DRUNG, D. ; KOCH, H. : A sensor configuration for a 304 SQUID vector magnetometer. In: HALGREN, E. (Hrsg.) ; AHLFORS, S. (Hrsg.) ; HÄMÄLÄINEN, M. (Hrsg.) ; COHEN, D. (Hrsg.): *14th International Conference on Biomagnetism*, 2004, S. 638–639
- [31] THIEL, F. ; SCHNABEL, A. ; KNAPPE-GRÜNEBERG, S. ; BURGHOFF, M. ; DRUNG, D. ; PETSCHKE, F. ; BECHSTEIN, S. ; STEINHOFF, U. ; MÜLLER, W. ; STOLLFUSS, D. ; GUTKELCH, D. ; HARTWIG, S. ; SCHEER, H.-J. ; TRAHMS, L. ; KOCH, H. : The 304-SQUIDS Vector Magnetometer System for Biomagnetic Measurements in the Berlin Magnetically Shielded Room 2. In: *Biomedizinische Technik*, 2005
- [32] WIEKHORST, F. ; JURGONS, R. ; EBERBECK, D. ; SANDER, T. ; STEINHOFF, U. ; HARTWIG, S. ; ALEXIOU, C. ; TRAHMS, L. : SQUID system with integrated superconducting shield for monitoring of drug targeting with magnetic nanoparticles in animals. In: *Biomedizinische Technik*, 2005
- [33] ZHANG, Y. ; QIU, L. ; KRAUSE, H.-J. ; HARTWIG, S. ; BURGHOFF, M. ; TRAHMS, L. : Liquid state nuclear magnetic resonance at low fields using a nitrogen cooled superconducting quantum interference device. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 182503


```

XOMAX_REL      = 5;      # X0-Parametergrenzen fuer die
XOMIN_REL      = 0.2;    # Optimierung:
                        # [X0_START*XOMIN_REL,
                        #   X0_START*XOMAX_REL]
                        # X0_START wird vom Fitprogramm
                        # aus dem Messsignalamplituden-
                        # spektrum bestimmt.
TAUMAX_REL     = 5;      # TAU-Parametergrenzen fuer die
TAUMIN_REL     = 0.2;    # Optimierung:
                        # [TAU_INIT*TAUMIN_REL,
                        #   TAU_INIT*TAUMAX_REL]
ASA_TEMPERATURE_RATIO = 1e-3; # Parameter fuer die ASA-Optimie-
ASA_NUMBER_COST_SAMPLES = 20; # rung siehe ASA-readme:
ASA_MAXIMUM_COST_REPEAT = 10; # Lester Ingber, "ADAPTIVE
                                # SIMULATED ANNEALING (ASA)",
                                # http://www.ingber.com

#
# //////////////////////////////////////

```


Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Haueisen bedanke ich mich, dass er mir die vorliegende Arbeit am der Fakultät für Informatik und Automatisierung der Technischen Universität Ilmenau ermöglicht hat sowie für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Martin Burghoff für die Überlassung des interessanten Themas, sowie für die stets gewährte Unterstützung und Geduld, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Weiterhin möchte ich mich bei ihm für die gemeinsame Arbeit auf dem für mich so spannenden Gebiet der Niedrigfeld-NMR bedanken, die mich stets begeistert und motiviert hat.

Bei Herrn Prof. Dr. Koch und Herrn Dr. Trahms möchte ich mich bedanken, dass sie die Durchführung dieser Arbeit an der PTB ermöglicht haben. Zudem danke ich Herrn Dr. Trahms für das stete Interesse an dieser Arbeit und die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen.

Frau Dr. Silvia Knappe-Grüneberg sei herzlichst gedankt für die intensiven Diskussionen, speziell zur durchgeführten Simulationsrechnung.

Für die freundschaftliche Begleitung dieser Arbeit bedanke ich mich herzlich bei Herrn Hans-Jürgen Scheer und Herrn Detlef Stollfuß. Herrn Hans-Jürgen Scheer danke ich für die Entwicklung der verwendeten Stromquellen, die maßgeblich zur Leistungsfähigkeit des Messsystems beigetragen haben. Herrn Detlef Stollfuß sei für die wertvollen Diskussionen zum Thema Messunsicherheiten gedankt.

Herrn Hans-Helge Albrecht möchte ich für die Unterstützung bei der Auswertung der Messdaten und der in diesem Rahmen geführten, für mich wichtigen Diskussionen herzlich danken.

Für die gute und zeitweise enge Zusammenarbeit danke ich Herrn Jens Voigt.

Herrn Dirk Gutkelch sei für die freundschaftliche Zusammenarbeit bei der Umsetzung der verwendeten Spulen gedankt.

Für die erhellenden Diskussionen zum Thema pH-Wert sowie für die Überlassung hochreiner Wasserproben sei Herrn Dr. Pritzkow von der Bundesanstalt für Materialprüfung sowie Frau Dr. Corinna Dietel vom Universitätsklinikum Leipzig herzlichst gedankt.

Meiner „Heimat“, dem Fachbereich für Biosignale möchte ich sehr herzlich für die gute Zusammenarbeit und die stets gewährte Unterstützung danken.

Speziell für die hohe Standfestigkeit der verwendeten SQUIDs gegen hohe Magnetfelder danke ich dem Labor für Kryosensorik der PTB. Im Besonderen danke ich Herrn Dr. Dietmar Drung für seine freundliche Unterstützung in Sachen SQUID-Messtechnik.

Herzlichst gedankt sei aber auch allen, nicht namentlich genannten, Freunden und Kollegen die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich mich bei meiner lieben Frau Corinna für ihre Engelsgeduld während der Durchführung aber vor allem während der Schreibphase dieser Arbeit herzlich bedanken.

Thesen zur Dissertation
„Konzeption und Realisierung eines Messsystems für
Grundlagenexperimente in der Niedrigfeld-Magnetresonanz“
Stefan Hartwig

Der vorgestellte Messplatz für die Messung der kernmagnetischen Resonanz (NMR) im Niedrigfeld verwendet supraleitende Quanteninterferometer zur Messung der kernmagnetischen Präzession von Flüssigkeiten und wird innerhalb einer magnetischen Abschirmung betrieben. Für die Messung der Niedrigfeld-NMR werden zwei voneinander unabhängige Magnetfelder verwendet. Vor jeder Messung erfolgt die Polarisierung eines Probenvolumens mit einer magnetischen Flussdichte von $B_{\text{det}} = 3,1 \text{ mT}$. Die Messungen erfolgen in einem Detektionsfeld B_{det} , das von 100 nT bis $50 \mu\text{T}$ variabel vorgegeben werden kann. Für den vorgestellten Niedrigfeld-Messplatz sowie für die damit durchgeführten Experimente werden folgende Thesen aufgestellt:

- Eine ausreichende absolute Feldinhomogenität für eine Messung der NMR im Niedrigfeld ist mit moderatem Aufwand zu erreichen.
- Für Detektionsfeldstärken $< 50 \mu\text{T}$ ist eine Vorpolarisation des zu untersuchenden Probenvolumens zwingend erforderlich.
- Das Signal-zu-Rausch Verhältnis kann durch die Verwendung von schnell schaltbaren Stromquellen für die Polarisierungsspulen und rauscharmen Stromquellen für die Detektionsfeldspulen verbessert werden.
- Es konnte erstmals ein Messplatz aufgebaut werden, der die T_1 - und T_2 -Relaxationszeit flüssiger Proben in einem Feldbereich von 100 nT bis $50 \mu\text{T}$ messen kann.
- Gradienten des Detektionsfeldes führen zu spektralen Linienverbreiterungen. Für Inhomogenitäten des Detektionsfeldes $< 100 \text{ ppm}$ lässt die spektrale Auflösung die Untersuchung von Feinstrukturen bei Wasser zu.
- Durch die Erweiterung des Messbereiches von 100 nT bis $50 \mu\text{T}$, konnte zusätzlich zu der bereits bekannten Verbreiterung der spektralen Linie einer Wasserprobe unterhalb von etwa $25 \mu\text{T}$, eine Verschmälerung der Linienbreite unterhalb von etwa $5 \mu\text{T}$ beobachtet werden.
- Diese Linienverbreiterung einer flüssigen Wasserprobe in einem Detektionsfeld zwischen $5 \mu\text{T}$ und $25 \mu\text{T}$ kann in erster Näherung durch eine freie gedämpfte Schwingung beschrieben werden.